

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON
HALOGENOMERCURATEN (II) DER
 d^{10} -METALLKATIONEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Thomas Taube
aus Hannover

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON
HALBOCHLEITENDIGKEITEN IN DER
METALLKATHEDE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON HALOGENOMERCURATEN (II) DER d^{10} -METALLKATIONEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Thomas Taube
aus Hannover

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 30. 5. 1979

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

Zweitberichterstatter: Professor Dr. D. Breitingen

Drittberichterstatter: Professor Dr. G. Thiele

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von September 1973 bis September 1976 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Professor Dr. K. BRODERSEN für die Themenstellung und das mir stets entgegengebrachte Vertrauen, sowie Herrn Professor Dr. G. THIELE, dem ich viele anregende Gespräche und wertvolle Ratschläge verdanke.

Herrn Professor Dr. D. BREITINGER danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Anfertigung des schwingungsspektrometrischen Teils der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Koordinationsverhältnisse in Quecksilber(II)-verbindungen	1
1.2. Koordinationsverhalten in Halogenomercuraten(II)	5
2. Problemstellung	9
3. Literaturüberblick	11
4. Untersuchungen der Systeme Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-Halogenid	22
4.1. Das System Silber(I)-Quecksilber(II)-Bromid	22
4.2. Die Reaktion von AgBr mit HgBr ₂ unter hohem Druck	25
4.3. Das System Kupfer(I)-Quecksilber(II)-Bromid	28
4.4. Die Reaktion von CuBr mit HgBr ₂ unter hohem Druck	29
4.5. Versuche zur Darstellung von Bromid-Iodid gemischten Silber- und Kupfer(I)-halogenomercuraten(II)	30
4.6. Das System Gold(I)-Quecksilber(II)-Iodid	32
4.7. Abschließende Betrachtungen über die Münzmetall(I)-Halogenomercurate(II)	33

5.	Untersuchungen im System Indium(I)-Quecksilber(II)-Halogenid	35
5.1.	Indium(I)-verbindungen	35
5.1.1.	Allgemeines	35
5.2.	Indium(I)-halogenide	39
5.2.1.	Indium(I)-bromid	39
5.2.1.1.	Allgemeines	39
5.2.1.2.	Darstellung von Indium(I)-bromid	40
5.2.2.	Indium(I)-iodid	41
5.2.2.1.	Allgemeines	41
5.2.2.2.	Darstellung von Indium(I)-iodid	42
5.3.	Methoden der Umsetzung von InX mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)	43
5.3.1.	Vorbemerkungen	43
5.3.2.	Reaktionen in der Gasphase	44
5.3.2.1.	Umsetzung von HgI_2 mit InI im N_2 -Strom	44
5.3.2.2.	Reaktion von InI mit HgI_2 im Gegenstrom	45
5.3.2.3.	Reaktion von InI mit HgI_2 bei hohen Temperaturen	47
5.3.2.4.	Ergebnisse der gleichen Umsetzungen von HgBr_2 und InBr	49
5.3.2.5.	Bildung von In_5BrI_4	49
5.3.3.	Umsetzung in verschiedenen Lösungsmitteln	50
5.3.4.	Elektrochemische Umsetzungen	52
5.4.	Darstellung von Indium(I)-cyanid	53

	Seite
6.	Schwingungsspektrometrische Untersuchungen am Indium(I)-iodid 56
6.1.	Kristallographische Daten des InI 56
6.2.	Einkristalle von InI 57
6.3.	Schwingungsspektren 57
7.	Versuche zur Darstellung von Zinn(II)- bzw. Blei(II)-halogenomercuraten(II) 63
7.1.	Untersuchungen im System Zinn(II)-Queck- silber(II)-Halogenid 63
7.1.1.	Bekannte Verfahren zur Darstellung eines Zinn(II)-halogenomercurats(II) 63
7.1.2.	Neue Versuche zur Darstellung von Zinn(II)- halogenomercuraten(II) 63
7.2.	Untersuchungen im System Blei(II)-Queck- silber(II)-Halogenid 64
7.2.1.	Bekannte Verfahren zur Darstellung eines Blei(II)-halogenomercurats(II) 64
7.2.2.	Weitere Versuche zur Darstellung von Blei(II)- halogenomercuraten(II) 65
8.	Experimenteller Teil 66
8.1.	Ausgangssubstanzen 66
8.2.	Reaktoren 66
8.3.	Darstellung von InCN 68
8.4.	Analysen 69
8.4.1.	Quecksilberbestimmung neben Silber 69
8.4.2.	Kupferbestimmung 70
8.4.3.	Quecksilberbestimmung neben Indium 70

	Seite
8.4.4.	Indiumbestimmung 71
8.4.5.	Halogenidbestimmung 71
8.4.6.	Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen 72
8.5.	Meßmethoden 72
8.5.1.	Aufnahme der Schwingungsspektren 72
8.5.1.1.	Infrarot-Spektren 72
8.5.1.2.	Raman-Spektren 72
8.5.1.3.	UV-Spektren 73
8.5.2.	Thermoanalytische Messungen 73
8.5.3.	Röntgenographische Untersuchungen 74
9.	Zusammenfassung 75
10.	Literaturverzeichnis 78

1. Einleitung

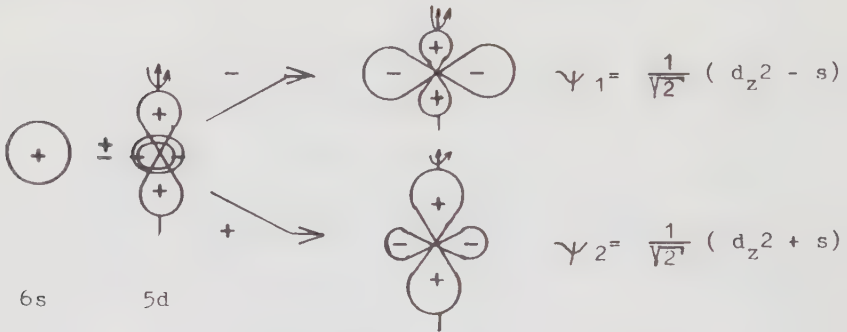
1.1. Koordinationsverhältnisse in Quecksilber(II)- Verbindungen

Quecksilber zeigt eine ausgeprägte Neigung, lineare zweifache Koordination anzunehmen. Grdenić (1) unterscheidet allerdings zwischen dieser zweifachen Koordination, die er als charakteristisch bezeichnet, und der effektiven Koordinationszahl, die zwischen zwei und sechs schwankt.

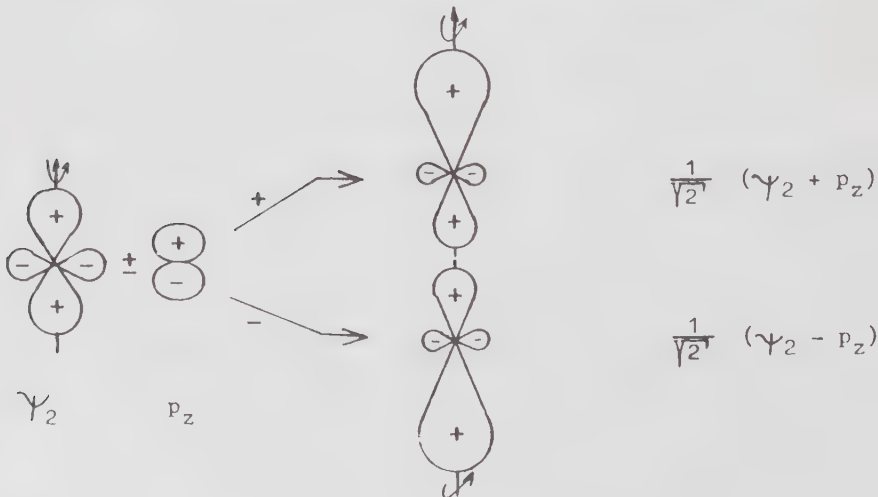
Als charakteristische Koordinationszahl ist dabei die Zahl der Liganden mit den kürzesten Abständen am Zentralatom anzusehen. Sie ist abhängig von der Elektronegativität der jeweiligen Liganden. Der Wert $\chi(L) = 2,5$ stellt dabei einen Grenzwert dar. Für $\chi(L) < 2,5$ ergibt sich tetraedrische, für $\chi(L) > 2,5$ digonale charakteristische Koordination. Für $\chi(L) = 2,5$ sind beide Varianten möglich, wie an den verschiedenen Modifikationen von HgS und HgI_2 zu sehen ist. Die effektive Koordinationszahl bezieht die weiter entfernten Liganden mit ein.

Orgel und Dunitz (2,3) versuchen, dieses Koordinationsverhalten mit Hilfe eines einfachen Ansatzes zu erklären. Der

relativ geringe Energieunterschied zwischen den besetzten d-Bahnfunktionen und der unbesetzten s-Funktion (5d, 6s bei Hg(II)) ermöglicht eine Hybridisierung der d_{z^2} - und s-Funktion.

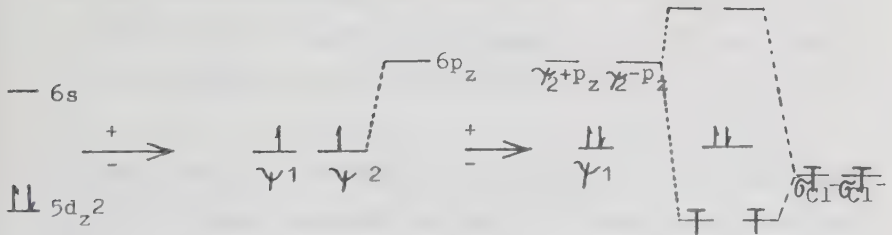


Durch weiteres Mischen von ψ_2 mit dem p_z -Zustand können zwei Hybridfunktionen gebildet werden, die zur Bildung eines Paares linearer kovalenter Bindungen geeignet sind.



Diese beiden Hybridorbitale sind, z.B. im HgCl_2 , in der Lage, die charakteristische Koordination zu bewirken (Abstand Hg - Cl: 225 pm). Die in der dazu äquatorialen Ebene vorhandenen Hybridfunktionen können nicht so stark zur Bindung herangezogen werden, so daß zusätzlich durch die Abstoßung der vier gleichnamig geladenen Cl^- -Ionen verstärkt, vier größere Bindungsabstände entstehen (2×334 , 2×363 pm).

Das Energiediagramm für die digonale Hg-Cl-Verknüpfung erläutert dieses Verhalten befriedigend:



Wenngleich dieses Arbeitsmodell eine mögliche Erklärung für das Koordinationsverhalten des Quecksilbers liefert, so erscheint es gegenüber der Tatsache, daß d^{10} -Schalen als sehr stabil anzusehen sind, mehr als fragwürdig. Deshalb ist es auch nicht einsichtig, daß ausgerechnet beim Quecksilber(II) dieses Prinzip verletzt werden soll.

Die Theorie von Nyholm (4) erscheint dagegen plausibler. Unter Berücksichtigung der kovalenten Bindung zwischen Quecksilber und seinen Liganden wird die positive Ladung am Quecksilber abgeschwächt. Nyholm nimmt nun an, daß bei formal einfach positiv geladenen Kationen der II-B-Gruppe ein Übergang von ns nach np erfolgt, wobei es zur Bildung eines sp-Hybrids kommt. Da im Falle des Quecksilbers die Energiedifferenz zwischen s- und p-Niveau sehr groß ist, ist der Energieverlust bei der Hybridisierung ebenfalls sehr groß und muß durch kovalente Bindungen aufgebracht werden. Die starke Polarität der Hg-Cl-Bindung (auch der Hg-Br-Bindung) bewirkt nur eine geringe Überlappung der Elektronenorbitale. Deswegen ist der Energiegewinn lediglich zur Ausbildung von sp-Hybridorbitalen ausreichend.

Bei Ausbildung stark kovalenter Bindungen, wie im Falle von Hg-I, Hg-CN und Hg-S, ist der Energiegewinn zur Ausbildung von sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitalen ausreichend. Beispiele für sp^2 -Hybridisierung sind das Auftreten von nahezu trigonal-planaren Baugruppen von HgI_3^- - Anionen im $[(CH_3)_3S]HgI_3$ (5) oder von $[Hg(CN)_3]^-$ -Ionen im $CsHg(CN)_3$ (6). Im $CsHg(SCN)_3$ findet man einen Vertreter der trigonal-planaren $[Hg(SCN)_3]^-$ -Anordnung (7). Beispiele für sp^3 -Hybridisierung findet man im HgI_2 und HgS .

1.2. Koordinationsverhalten in Halogenomercuraten(II)

Auch in den Halogenomercuraten(II) bleibt das im vorher beschriebenen Abschnitt bestehende Koordinationsprinzip weitestgehend erhalten. Viele ternäre Hg-Salze sind wegen des Bestrebens des Hg^{2+} - Ions nach digonaler Koordination als Doppelsalz aufzufassen, da in ihren Festkörperstrukturen die Baueinheiten der binären Ausgangsverbindung HgX_2 sowie A^+ - und X^- -Ionen gefunden werden.

Daneben werden in Abhängigkeit vom Gegenion A^+ bzw. vom Ligand X^- auch echte Komplexverbindungen ausgebildet, in denen Komplexanionen HgX_m^{n-} oder verknüpfte Polyeder mit vergleichbaren Bindungsabständen Hg-X vorliegen. Eine Untersuchung - Komplexverbindung oder Doppelsalz - ist oft bereits durch eine Betrachtung der Volumeninkremente der betreffenden Verbindung möglich. In der Regel ist das Molvolumen einer Komplexverbindung, wegen der voluminösen Anionen BX_m^{n-} , größer als die Summe der Molvolumina der Ausgangskomponenten. Bei Doppelsalzen findet man zumeist ein additives Verhalten, oft sogar deutliche Volumenverringerung.

Läßt man bei der Betrachtung der Aufbauprinzipien die Unterscheidung Komplexverbindung oder Doppelsalz unberücksichtigt, betrachtet also nur die jeweilige effektive Koordination am Hg^{2+} -Ion, so finden sich u.a. folgende Verknüpfungstypen:

- a) Oktaederketten
- b) Oktaederdoppelketten
- c) Oktaederschichten
- d) Raumnetzstruktur
- e) isolierte Oktaeder
- f) Tetraederketten
- g) isolierte Tetraeder
- h) isolierte, nahezu planare trigonale Einheiten
- i) P_4O_{10} -Struktur

Eine exaktere Differenzierung siehe Teil 3. Literaturüberblick.

Bei einer genaueren Untersuchung dieser Baugruppen fällt auf, daß das Auftreten isolierter Gruppen vor allem in Halogenomercuraten(II) mit einwertigen Kationen auftritt, deren kovalenter Bindungsanteil in Halogeniden bereits beträchtlich ist, also z.B. Tl^+ und Ag^+ .

Theoretische Untersuchungen über den kovalenten Charakter der Ionen Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Pb^{2+} werden in einer Arbeit von Shannon (8) beschrieben. Dabei werden die Halogenide dieser Ionen paarweise mit etwa gleich großen, jedoch in der Elek-

tronegativität stark verschiedenen Kationen verglichen. Brauchbar für diesen Vergleich erscheinen aus diesen Gründen die Paare $\text{Cu}^+ - \text{Li}^+$, $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$, $\text{Tl}^+ - \text{Rb}^+$ und $\text{Pb}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$.

Durch Verhältnisbildung der 3. Potenz des Abstandes $\text{M}' - \text{X} / \text{M}'' - \text{X}$ bzw. bei gleichen Strukturtypen der Zellabmessungen finden sich Zahlenwerte, die, gegen die Elektronegativität der Anionen aufgetragen, Geraden unterschiedlicher Steigungen ergeben. Diese Steigungen sind sowohl ein Maß für die Kovalenz der Bindungen als auch für die Abstoßungseffekte der Anionen. Man findet schließlich für die abnehmende Kovalenz dieser Ionen folgende Reihe:

$\text{Cu}^+ \approx \text{Ag}^+ \gg \text{Pb}^{2+} \approx \text{Tl}^+$. Diese Reihe ist in guter Übereinstimmung mit dem HSAB-Konzept Pearsons, der für die Weichheit der Säuren die Reihenfolge $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^+ \gg \text{Pb}^{2+} > \text{Tl}^+$ gefunden hat.

Ferner ist an diesen Verbindungen mit isolierten Baugruppen interessant, daß es sich z.B. im Falle von Ag_2HgI_4 bzw. Cu_2HgI_4 um feste Ionenleiter handelt.

Feste Ionenleiter sind feste Stoffe, im allgemeinen kristalline Verbindungen, bei denen ein elektrischer Strom von Ionen getragen wird (9). Der Stromtransport ist also

mit einem Transport von Masse verbunden. Solche Ionenleiter werden in Analogie zu flüssigen Elektrolytlösungen "feste Elektrolyte" genannt. Die Ionenleitung in festen Elektrolyten erreicht den höchstmöglichen Wert, wenn ein Teilgitter einer festen Verbindung bei höherer Temperatur in einen quasi geschmolzenen Zustand übergeht.

Neuere Untersuchungen von Shriver und Whitmore (10) zeigen, daß im Falle von Indium(I)- bzw. Thallium(I)-halogenozinkaten bzw. -cadmaten ebenfalls Ionenleitung feststellbar ist. Die Leitfähigkeit von z.B. In_4CdI_6 bzw. In_2ZnI_4 nimmt bei Temperaturen um 210°C um ca. 2 Zehnerpotenzen zu.

2. Problemstellung

Wie in Abschnitt 1.2. dargelegt, steht über Halogenomercurate(II) umfangreiches Material zur Verfügung, insbesondere über Alkalihalogenomercurate(II). Weniger vielseitig sind die Hinweise auf Halogenomercurate(II) mit anderen einwertigen Metallen, die sich im wesentlichen auf die Iodomercurate(II) von Ag^+ und Cu^+ sowie auf Chloro- und Bromomercurate des Thalliums beschränken. Gerade diese Verbindungen sind es aber, die in jüngerer Zeit aufgrund ihrer elektrischen und damit zunächst strukturellen Eigenschaften von Interesse sind.

So soll zunächst versucht werden, das in der Literatur gelegentlich auftauchende Silberbromomercurat(II) (11) zu fassen und die analoge Cu-Verbindung darzustellen.

Die von Shriver und Whitmore auf ihre Leitfähigkeit untersuchten Verbindungen In_4CdI_6 , In_2ZnI_4 sowie die analogen Thalliumverbindungen sind als Anreiz geeignet, die homologen Halogenomercurate darzustellen, insbesondere die Indium(I)-halogenomercurate(II), da Thalliumhalogenomercurate(II) schon teilweise bekannt sind. Diese sind auch noch in weiterer Hinsicht interessant, da über die Chemie des Indiums(I) insgesamt noch nicht allzuviel Material vorliegt.

Es liegt nahe, die zu In^+ bzw. Tl^+ isoelektronischen Ionen Sn^{2+} bzw. Pb^{2+} in die Untersuchungen mit einzubeziehen.

3. Literaturüberblick

Wie bereits einleitend erwähnt, ist das her- vorstechendste Merkmal der Quecksilber(II)-Halogenover- bindungen die starke Tendenz zum Aufbau linearer L-Hg-L- Einheiten. Oftmals gehören zu dieser Anordnung noch vier äquatorial angeordnete Liganden in einem größeren Abstand, die zur verzerrt oktaedrischen Koordination am Quecksil- ber(II) führen. Es werden jedoch auch zahlreiche weitere Anordnungen wie trigonale, tetraedrische oder trigonal- bipyramidale gefunden.

Beginnt man zunächst bei der Beschreibung der oktaedrischen Halogenokomplexe des Quecksilbers(II), so finden sich neben isolierten Oktaedern zahlreiche Arten der Oktaederver- knüpfungen:

a) isolierte Oktaeder (HgX_6^{4-}):

Im Tl_4HgBr_6 finden Brodersen, Thiele und Görz (12) das Vorliegen von isolierten, längs [001] stark gestauchten HgBr_6 -Oktaeder, zwischen denen die Thalliumatome ange- ordnet sind. Die Hg-Br-Abstände betragen je 2×254 pm und 4×311 pm. Tl_4HgBr_6 kristallisiert tetragonal und ist isomorph zu $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$, Tl_4HgI_6 und $\text{Tl}_4\text{HgCl}_2\text{Br}_4$.

b) Oktaederketten ($\text{HgX}_2\text{X}_{4/2}^{2-}$)

Zu den am besten untersuchten Halogenomercuraten(II) gehören diejenigen des Kaliums. Die Struktur des $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde 1938 von Mac Gillavry, de Wilde und Bijvoet (13) aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbam. Die infolge des Auftretens von verschieden langen Hg-Cl-Bindungen verzerrten HgCl_6 -Oktaeder sind über je 2 gegenüberliegende Kanten zu Ketten der Zusammensetzung $[\text{HgCl}_2\text{Cl}_{4/2}]_n^{2n-}$ verknüpft. Diese Ketten werden durch die H_2O -Moleküle und Kaliumionen zusammengehalten; dies konnte von Weil und Cabannes (14) mit Hilfe raman-spektrometrischer Arbeiten bestätigt werden. Eine neuerliche Untersuchung der Struktur dieser Verbindung durch Zvenkova (15) bewies die Richtigkeit der vorliegenden Ergebnisse. Weitere Hinweise für eine verzerrte oktaedrische Koordination am Quecksilber im $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lieferte Lorenzelli (16), der die Verbindung mit IR-spektroskopischen Methoden untersuchte und drei verschieden lange Hg-Cl-Abstände (234, 280 und 314 pm) vorschlägt. K. Aurivillius (17) findet schließlich röntgenografisch 2 x 238, 2 x 280 und 2 x 325 pm für die Hg-Cl-Abstände. Die Struktur des $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht nach Kiriyama (18) derjenigen des $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

c) Oktaederdoppelketten ($\text{HgXX}_{2/2}\text{X}_{3/3}^-$):

Im Gegensatz zum vorher erwähnten $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist das $\text{Na}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nur schwierig darzustellen (19). Gut zugänglich sind aber die Verbindungen NaHgCl_3 (20), $\text{NaHgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (21,22) und $\text{Na}_2\text{HgCl}_5\text{OH}$ (23). In den Strukturen dieser drei Verbindungen liegen Doppelketten von HgCl_6 -Oktaedern vor; innerhalb der Oktaeder findet man wiederum wie im HgCl_2 lineare Cl-Hg-Cl-Baugruppen, die sich durch einen besonders kurzen Hg-Cl-Abstand auszeichnen. Im NaHgCl_3 (Raumgruppe Pbnm) liegt der gleiche Strukturtyp vor wie beim KCdCl_3 , NH_4CdCl_3 und RbCdCl_3 (20,24). Da jedoch die Parameter von den beim NH_4CdCl_3 -Typ gefundenen relativ stark abweichen, müßte durch weitere röntgenografische Arbeiten am NaHgCl_3 untersucht werden, ob diese Zuordnung berechtigt ist.

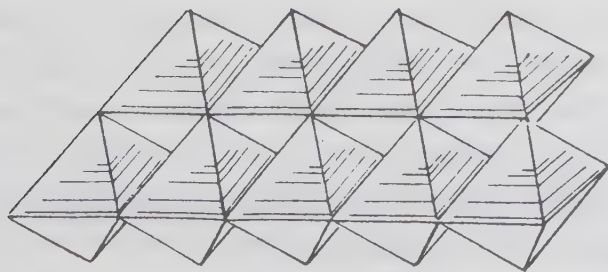


Abb. 1: Oktaederdoppelketten ($\text{HgXX}_{2/2}\text{X}_{3/3}^-$)

Die Verbindung $\text{NaHgCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bildet ebenfalls eine Struktur aus HgCl_6 -Oktaederdoppelketten (25). Sie kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma . Die Hg-Cl-Abstände betragen je 1 x 235 und 240 pm sowie je 2 x 281 pm und 327 pm.

Sowohl im TlHgCl_3 als auch im TlHgBr_3 findet Huart (26) ebenfalls Isomorphie zu NaHgCl_3 bzw. zum NH_4CdCl_3 . Beide Verbindungen kristallisieren orthorhombisch. Sagisawa (25) berichtet über ein ebenfalls Oktaederdoppelketten vorweisendes NH_4HgCl_3 mit Hg-Cl-Abständen von je 2 x 237 pm, 2 x 275 und 2 x 322 pm. Interessant ist, daß in dieser Verbindung ein Cl-Hg-Cl-Winkel von 162° vorliegen soll.

d) Oktaederschichten ($\text{HgX}_2\text{X}_{4/2}^{2-}$):

Eine weitere Modifikation des NH_4HgCl_3 baut ihre Struktur hingegen aus Oktaederschichten auf. Die zunächst von Harmsen (27) und später von McMurdie (28) beschriebene Verbindung kristallisiert tetragonal. Die über vier in einer Ebene liegenden Ecken verbundenen HgCl_6 -Oktaeder sind in der c-Richtung gestaucht, sodaß auch hier zwei Hg-Cl-Abstände (234 pm) kürzer sind als die restlichen vier (296 pm). Die Oktaederschichten werden durch Ammoniumionen zusammengehalten.

Dunsmuir und Lane (29) berichten über ein dem NH_4HgCl_3 isomorphes RbHgCl_3 .

e) Raumnetzstruktur ($\text{HgX}_6/2^-$):

Die am längsten bekannte Struktur unter den Halogenomercuraten(II) ist die des CsHgCl_3 (30). Sowohl Natta (31) als auch Zvenkova (15) und später Scaife (32) finden eine perowskitähnliche Struktur. Quecksilber und Cäsium besetzen Perowskitplätze, die oktaedrische Koordination des Quecksilbers entsteht durch zwei Chloratome im Abstand von 229 pm und vier Chlornachbarn im Abstand von 270 pm. Die Strukturuntersuchung am CsHgCl_3 durch McMurdie und Mitarbeiter (28) führte zu der Erkenntnis, daß eine orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur vorliegt.

f) Isolierte Tetraeder (HgX_4^{2-}):

Wie in der Einleitung bereits beschrieben, ergibt sich mit abnehmender Elektronegativität der Liganden überwiegend tetraedrische Koordination am Quecksilber.

Diskrete HgBr_4^{2-} -Ionen finden Kamenar und Nagl (33) im $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{HgBr}_4$ mit Hg-Br-Bindungslängen von 258,5 bis 258,9 pm. Diese Verbindung ist unter den Bromomercuraten(II) offensichtlich der einzige Vertreter mit isolierten Tetraederbaugruppen. Zahlreiche Verbindungen mit tetraedrischen, unverknüpften Baugruppen findet

man hingegen bei den Jodomercuraten(II), so z.B. das $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{HgI}_4$ (34) mit Bindungslängen von 268 bis 280 pm. Fedorov (35) fand sowohl im Cs_2HgI_4 als auch im Cs_3HgI_5 diskrete HgI_4^{2-} -Ionen vor. Die Bindungslängen Hg-I betragen bei der ersten Verbindung 271 bis 291 pm, bei der zweiten 272 - 280 pm.

Ebenfalls als isolierte Tetraeder lassen sich solche im Ag_2HgI_4 und Cu_2HgI_4 betrachten. Allerdings liegt im gelben Ag_2HgI_4 eine kubisch dichteste Packung von Iodatomen vor, in der ein Teil der Tetraederlücken durch Silber- und Quecksilberionen in regelmäßiger Abfolge besetzt ist. Die Hg-I-Abstände betragen 4×277 pm. Oberhalb $50,7^\circ\text{C}$ entsteht durch Wanderung der Silber- und Quecksilberionen auf Oktaederplätze die rein kubische rote Modifikation (36, 37, 38, 39).

Ähnliche thermochrome Eigenschaften finden sich beim Cu_2HgI_4 . Wie im gelben Ag_2HgI_4 befinden sich auch hier in der roten (Raumtemperatur) Modifikation die Quecksilberionen in einem Teil der Tetraederlücken. Ihr Abstand von den Iodidionen beträgt 280 pm (40). Die Umwandlung zur schwarzen Modifikation findet zwischen 50° und 75° statt (36, 39). Chivian (41) fand den Umwandlungspunkt bei 66°C , konnte aber zeigen, daß die Rückwandlung bei niedrigerer Temperatur er-

folgt, sodaß das Material bezogen auf die Thermochromieeigenschaften eine Hysteresis zeigt.

g) Tetraederketten ($\text{HgX}_2\text{X}_{2/2}$):

In zahlreichen Halogenomercuraten(II) liegen zu Ketten verknüpfte HgX_4 -Tetraeder vor. Padmanabhan (42) findet für $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wie vorher schon Herak(43), eine orthorhombische Elementarzelle, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$. Das Quecksilberatom ist in Form eines unregelmäßigen Tetraeders von vier Bromatomen umgeben ($\text{Hg-Br (1) (2)} = 241 \text{ pm}$, $\text{Hg-Br (3)} = 251 \text{ pm}$ und $\text{Hg-Br (4)} = 267 \text{ pm}$). Die beiden längeren Bindungen werden zu den Brücken-Bromidionen gebildet. Entlang der a-Achse liegen -Hg-Br-Hg-Br-Zickzackketten vor.

Ebenfalls erhebliche Abweichungen von der idealen tetraedrischen Struktur finden Nyqvist und Johansson (44) im $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Autoren beschreiben eine orthorhombische Elementarzelle der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. Die über gemeinsame Ecken zu Ketten entlang der a-Achse verknüpften HgI_4 -Tetraeder zeigen große Unterschiede in den Hg-I-Bindungslängen. Als Hg-I-Abstände werden 270,5, 273, 283 und 290 pm angegeben.

Ähnlich unsymmetrischen Aufbau finden russische Autoren (45) im $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{HgI}_3$. Die Hg-I-Abstände betragen hier 266 bis 294 pm.

h) Tetraederschichten HgX_2 :

Dieselben Autoren (45) beschreiben eine Verbindung, in der Schichten aus Tetraedern gebildet werden. Es handelt sich dabei um $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8$, deren brückenbildenden Hg-I-Abstände 281-286 pm lang sind. Die Bindungslänge zum vierten Iodidion soll 265 pm betragen.

Durch erhebliche Deformation der tetraedischen Bausteine gelangt man formal zu trigonal planaren Anordnungen am Quecksilberatom, wenn sich der vierte Ligand nur weit genug entfernt. Diese Baugruppen können auf drei verifizierte Weisen miteinander verknüpft sein, die letztlich alle zu trigonal-bipyramidaler Umgebung am Quecksilber führen.

i) Trigonal planare Einheiten in linearen Ketten:

Brodersen (46) findet eine solche Anordnung im Hg_2NHBr_2 . Dabei betragen die äquatorialen Abstände Hg-Br 260 pm, der Abstand zu den verbindenden Br^- -Ionen jedoch 308 pm.

Eine im Aufbau gleiche Verbindung beschreiben Gerken und Pakhomov (47). Im $K_2HgI_4 \cdot 3 H_2O$ betragen 3 Hg-I-Abstände 272 pm, die verbindenden Iodatome sind jeweils 372 pm entfernt.

j) Trigonal planare Einheiten in Doppelketten:

Im $[S_4N_3] HgCl_3$ liegt eine "leiterförmige" Anordnung der trigonal planaren $HgCl_3$ -Einheiten vor. Weidenhammer und Ziegler (48) finden Hg-Cl-Abstände von 235-249 pm in der Ebene und 302-320 pm zu den Atomen der Nachbargruppen.

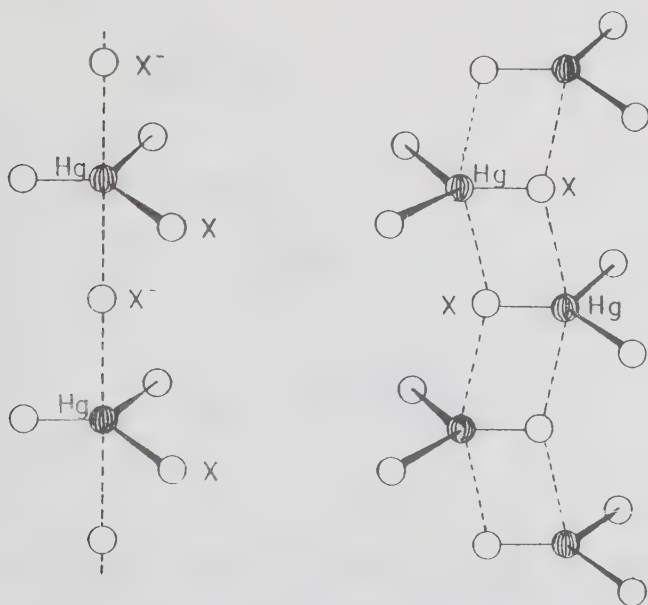


Abb. 2: links: trigonal planare HgX_3 -Einheiten in linearen Ketten
rechts: trigonal planare HgX_3 -Einheiten in Doppelketten

k) Trigonal planare Einheiten in diagonal verknüpften Doppelketten

Dieser Strukturtyp läßt sich entstanden denken aus Tetraederketten, wenn man das Zentralatom des Tetraeders in eine Tetraederfläche hineinverschiebt.

Gefunden wird eine solche Anordnung z.B. im α - $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Hg}$ (49), $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]\text{HgCl}_3$ (50) und $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]\text{HgI}_3$ (5).

In allen Fällen finden die Autoren drei kürzere und zwei längere Hg-X-Abstände.

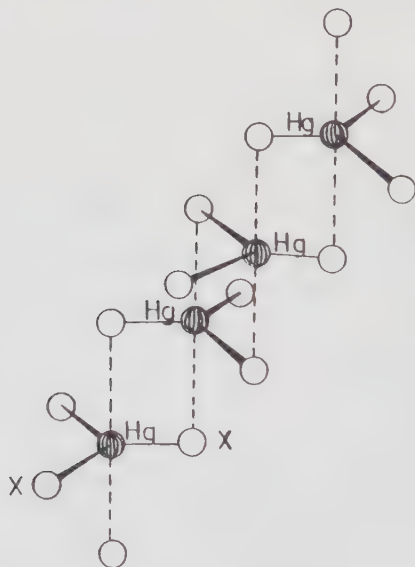


Abb. 3: diagonal verknüpfte trigonal planare HgX_3 -Einheiten.

1) Isolierte trigonale Bipyramide:

Im Unterschied zu den unter i), j), k) beschriebenen Verbindungen, deren axiale Hg-X-Abstände immer länger als die äquatorialen waren, finden Clegg, Greenhalgh und Straughan (51) im $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{HgCl}_5]$ isolierte HgCl_5 -Bipyramiden, deren axiale Hg-Cl-Abstände kürzer (252 pm) sind als die äquatorialen (264 pm).

4. Untersuchungen der Systeme Münzmetall(I)-
Quecksilber(II)-Halogenid

4.1. Das System Silber(I) - Quecksilber(II)-Bromid

Von A.I. Pozigun (52) ist in der Literatur die einzige Arbeit zu finden, die über die erfolgreiche Darstellung von Ag_4HgBr_6 berichtet. Der Autor gibt eine ganze Reihe von Reaktionen an, die zur Bildung dieser Verbindung geführt haben sollen:

A. Reaktionen in Schmelzen:

1. $4 \text{ AgBr} + \text{HgBr}_2 \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6$
2. $4 \text{ AgNO}_3 + \text{HgBr}_2 + 4 \text{ KBr} \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6 + 4 \text{ KNO}_3$
3. $4 \text{ AgNO}_3 + \text{HgBr}_2 + 4 \text{ NH}_4\text{Br} \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6 + 4 \text{ NH}_4\text{NO}_3$
4. $\text{Ag}_2\text{HgBr}_4 + 2 \text{ AgNO}_3 + 2 \text{ KBr} \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6 + 2 \text{ KNO}_3$
5. $\text{Ag}_2\text{HgBr}_4 + 2 \text{ AgBr} \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6$
6. $\text{K}_2\text{HgBr}_4 + 4 \text{ AgNO}_3 + 2 \text{ KBr} \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6 + 4 \text{ KNO}_3$

B. Reaktionen unter Verwendung von wässrigen Lösungsmitteln:

1. $4 \text{ KBr} + \text{HgBr}_2 + 4 \text{ AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6 + 4 \text{ KNO}_3$
2. $4 \text{ NH}_4\text{Br} + \text{HgBr}_2 + 4 \text{ AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6 + 4 \text{ NH}_4\text{NO}_3$
3. $\text{K}_2\text{HgBr}_4 + 2 \text{ KBr} + 4 \text{ AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6 + 4 \text{ KNO}_3$
4. $\text{K}_2\text{HgBr}_4 + 2 \text{ HBr} + 4 \text{ AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6 + 2 \text{ HNO}_2 + 2$
5. $\text{K}_2\text{HgBr}_4 + 4 \text{ AgBr} \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6 + 2 \text{ KBr}$
6. $\text{HgBr}_2 + 4 \text{ AgBr} \longrightarrow \text{Ag}_4\text{HgBr}_6$

Es scheint verständlich, daß bei stöchiometrischem Einsatz der Ausgangskomponenten die Analysenergebnisse zum gewünschten "Produkt" führen. Schmelzreaktionen im offenen Gefäß, wie sie Pozigun vorschlägt, scheinen ebenso zweifelhaft (und gefährlich) wie Reaktionen, bei denen bei Temperaturen von mehr als 238°C (Schmelzpunkt von HgBr_2) NH_4NO_3 entstanden sein soll. Der Einsatz von Ag_2HgBr_4 als Ausgangskomponente ist verwunderlich, wird diese doch bislang nur als mögliche Zwischenverbindung anderer Reaktionen diskutiert (11). Auch die Arbeiten in Lösung sind stark zu bezweifeln (hier wurde bei Einsatz von AgBr in konzentrierten wässrigen Ammoniaklösungen gearbeitet), wenn man z.B. die geringe Löslichkeit von AgBr in Wasser ($L_{\text{AgBr}} = 5 \cdot 10^{-13}$) sowie die Reaktion von HgBr_2 mit wässrigem Ammoniak (Präzipitatbildung) berücksichtigt. In einer vorigen Arbeit (53) konnte gezeigt werden, daß tatsächlich keine dieser Reaktionen das angegebene Produkt lieferte.

Im Zuge dieser Arbeit konnte auch gezeigt werden, daß durch das Verfahren der Niederdruckhydrothermalsynthese, d.h. bei Umsetzung der Edukte in Lösungsmitteln im geschlossenen System oberhalb der Siedepunkte, kein Silber(I)-bromomercurat(II) gewonnen werden konnte. Hierbei wurden die Drucke, bzw. die Füllgrade der Ampullen, Konzentrationen, Temperaturen und Lösungsmittel (z.B. H_2O , wässrige HBr , Aceton/ H_2O ,

Aceton/HBr, Methanol, Ethanol) in weitem Umfang variiert.

Die erfolgversprechendste Methode zur Gewinnung von Silberbromomercuraten(II) versprach nach zahlreichen Vorversuchen die folgende, mit einem Transportvorgang gekoppelte Reaktion: In einem Temperaturgefälle von $450^{\circ}\text{C} \longrightarrow 320^{\circ}\text{C}$ wurde in der heißen Zone ein Gemisch von Ag_2O und HgBr_2 in einer evakuierten Ampulle zur Reaktion gebracht, die nach folgender Stöchiometrie ablaufen sollte:



Unter der Annahme, daß sich bei 450°C die Reaktionspartner annähernd im Gleichgewicht finden, sollte sich das gebildete HgO schließlich auf der Kaltseite der Ampulle befinden. Bekanntlich zersetzt sich HgO bei Temperaturen $> 400^{\circ}\text{C}$, wird jedoch bei Temperaturen um 300°C gebildet. Tatsächlich finden sich nach 24 h auf der Kaltseite große Kristalle von HgO (Kantenlänge bis 1,5 mm, regelmäßige Oktaeder). Das auf der Heißeite zurückbleibende Produkt könnte also lediglich Silber, Quecksilber und Brom enthalten. Es handelt sich jedoch um ein gelblich, grün-graues Pulvergemisch, dessen äußeres Erscheinungsbild sich auch bei Variation der Stöchiometrie des Ansatzes in Richtung silberreicherer, aber auch silberärmerer Verbindungen nicht wesentlich veränderte. Vor allem wurden in keinem Falle für röntgenographische Auswertungen brauchbare Kristalle erhalten.

Eine Anreicherung einzelner Komponenten des Gemisches gelang weder mechanisch noch durch chemische Trennung, z.B. Herauslösen und Rekristallisation. Röntgenpulveraufnahmen zeigten entstandenes Silberbromid und zahlreiche sehr schwache Linien, die sich auch nach Trennungsvorversuchen nicht in ihrer Intensität verstärkten.

4.2. Die Reaktion von AgBr mit HgBr_2 unter hohem Druck

Da die beschriebenen Arbeitsmethoden wie Schmelzen, Niederdruckhydrothermalsynthesen oder Feststoffreaktionen nicht zur Darstellung eines Silberbromomercurates(II) führten, wurde schließlich versucht, stöchiometrische Gemische von AgBr und HgBr_2 unter hohem Druck zur Vereinigung zu bringen. Durch Vermittlung des Mineralogischen Instituts der Universität Erlangen konnten diese Versuche am Petrochemischen Institut der Universität Frankfurt/Main durchgeführt werden.

Die Überlegung war, daß sich durch Erhöhung des äußeren Druckes auf eine Substanz die Koordinationszahl der Ionen im allgemeinen erhöht. Die Anwendung eines Druckes von 2 kbar führt bei HgBr_2 zu einer Phasenänderung, die aber noch nicht näher beschrieben ist (54, 55). Bei AgBr bewirkt eine Druckänderung bis 70 kbar keine Phasenänderung (56), bei CuBr

bleibt die Struktur der Zinkblende bis 20 kbar erhalten (57, 58). Eine möglicherweise auftretende Erhöhung der Koordinationszahl im HgBr_2 von zwei auf vier könnte aber bedeuten, daß in einem solchen zum HgI_2 -Typ analogen HgBr_2 -Gitter genügend Platz für Fremdionen vorhanden ist. Voraussetzung für die Untersuchungen war allerdings, daß dabei ein stabiles, zumindest aber ein metastabiles Produkt entsteht, welches im Anschluß an die Reaktion auf seine Eigenschaften und Zusammensetzung geprüft werden konnte.

Praktisch geht das Verfahren in der Weise, daß je nach Höhe des anzulegenden Druckes eine geringe Menge (ca. 100 mg) fein verteiltes Substanzgemisch (je höher der Druck, desto kleiner die Probe) in einem kleinen Platintiegel (Durchmesser und ursprüngliche Höhe ca. 5 mm) eingebracht werden und dann mit einem kleinen Deckel aus Platin abgeschlossen wird. Die Probe wird in einem heizbaren Druckring eingebracht und von oben und unten mit einem hydraulischen Stempel auf den gewünschten Druck zusammengepreßt.

Im Falle der Reaktion von AgBr mit HgBr_2 wurden Probenmischungen von 100 - 140 mg Drucken von 20 kbar bei einer Temperatur von ca. 300° - 350°C ausgesetzt. Die Temperatur-

messung ist bei dieser Arbeitsweise der ungenaueste Punkt, da das Thermoelement nicht direkt im Probenraum eingebracht werden kann.

Es wurden Gemische von AgBr und HgBr_2 in den stöchiometrischen Verhältnissen 1:1, 2:1 und 4:1 auf obige Weise zur Reaktion gebracht.

In einer zweiten Serie wurde bei sonst gleichen Bedingungen mit einem 10%igem Überschuß an HgBr_2 gearbeitet, da bei den Versuchen HgBr_2 absublimiert sein soll. Die erhaltenen Produkte, die wie die Ausgangsmischung hellgelb waren, wurden vorsichtig aus dem Platintiegel entfernt und unter dem Mikroskop auf ihren äußeren Habitus untersucht. Kristalle wurden nicht beobachtet. Auch konnte keine Veränderung der Masse beim Zerkleinern festgestellt werden. Die schließlich angefertigten Pulveraufnahmen bezeugten, daß es sich lediglich um ein Gemisch der Ausgangssubstanzen handelte. Daraus läßt sich folgendes schließen:

Entweder es tritt auch unter diesen extremen Bedingungen keine Reaktion ein oder das Reaktionsprodukt ist so instabil, daß beim Entspannen oder Verreiben die Rückreaktion eintritt.

Für eine größere Serie von Versuchen wäre es nötig gewesen, diese Versuchsreihe selbst durchzuführen und die verschie-

denen Parameter systematisch zu variieren. Da in Erlangen aber zur Zeit der experimentellen Arbeiten keine Hochdruckpresse zur Verfügung stand und für weitere Versuche hohe Material- und Reisekosten angefallen wären, mußte wegen der angespannten Haushaltslage des Instituts darauf verzichtet werden.

Für die kostenlose Bereitstellung des Gerätes und der Arbeitskräfte für meine Versuche möchte ich mich an dieser Stelle beim Petrochemischen Institut der Universität Frankfurt/Main sehr herzlich bedanken.

4.3. Das System Kupfer(I) - Quecksilber(II) - Bromid

Bereits in einer früheren Arbeit (53) wurde versucht, in Analogie zu den verschiedenen Darstellungsmethoden für Cu_2HgI_4 zu einem Kupfer(I)-bromomercurat(II) zu gelangen, jedoch konnte weder in Lösung noch aus der Schmelze oder durch chemischen Transport ein solches erhalten werden. Auch die Anwendung von Niederdruckhydrothermalsynthesen schlug fehl.

4.4. Die Reaktion von CuBr mit HgBr₂ unter hohem Druck

In Analogie zu 4.2. (AgBr und HgBr₂) wurden auch Gemische von CuBr und HgBr₂ bei 20 kbar und ca. 300° - 350°C zur Reaktion gebracht. Bei Drucken bis 20 kbar und diesen Temperaturen tritt bei CuBr kein Modifikationswechsel ein (57, 58). Auch hier wurde die Stöchiometrie CuBr: HgBr₂ in den Verhältnissen 1:1, 2:1 und 4:1 eingestellt.

In einer zweiten Serie wurde mit einem 10%igen HgBr₂-Überschuß gearbeitet, da beim ersten Versuch HgBr₂ entwichen sein soll. Man findet, besonders in der Cu-reichen Probe, eine orange-rote Kristallmasse im Platintiegel.

Röntgenpulveraufnahmen deuten an, daß neben den Ausgangssubstanzen HgBr₂ und CuBr, die deutlich dominieren, Spuren irgendeiner anderen Verbindung entstanden sein müßten. Die Linienintensität war für eine Auswertung jedoch zu schwach. Eine Anreicherung dieser für diese Linien verantwortlichen Substanzen, z.B. über Lösung, gelang leider nicht.

Da diese Versuche an der Hochdruckpresse jedoch nicht selbst durchgeführt wurden, konnte diese erfolgversprechende Reaktion, auch aus den bereits im vorigen Kapitel erwähnten

Gründen, nicht optimalisiert werden; sie sollten aber, wenn dazu die Möglichkeit besteht, noch einmal aufgegriffen werden.

4.5. Versuche zur Darstellung von Bromid - Iodid gemischten Silber- und Kupfer(I)-halogenomercu-
raten(II)

Zur Darstellung von Verbindungen des Typs

$M_n Hg_m X_n Y_{2m}$ ($n = 1, 2, \dots$; $m = 1, 2, \dots$; $M = Cu, Ag$; $X = Br, I$; $Y = I, Br$) wurden die bereits früher durchgeführten Methoden der Schmelze im geschlossenen System (mit und ohne Temperaturgefälle) und der Niederdruckhydrothermalsynthese angewendet. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche. Die erhaltenen Produkte wurden anhand von Guinieraufnahmen identifiziert. Es zeigt sich, daß bei Vereinigung von Cu^+ oder Ag^+ mit Hg^{2+} und I^- unter beliebigen Bedingungen Cu_2HgI_4 bzw. Ag_2HgI_4 entsteht.

Tab. 1: Versuche zur Darstellung von Halogenomercuraten(II)
des Typs $M_n Hg_m X_n Y_{2m}$ ($n, m = 1, 2, \dots$; $M = Ag, Cu$; $X =$
 Br, I ; $Y = I, Br$) bei verschiedenen Bedingungen
(S = Schmelze, H = Hydrothermal, T = Temperaturgefälle)

MX	HgY ₂	Molverhältnis MX:HgY ₂	Methode	Temperatur in °C	Bildung von Cu ₂ HgI ₄ bzw. Ag ₂ HgI ₄	andere Produkte
CuBr	HgI ₂	1:1	S	200	+	CuBr, HgBr ₂
CuBr	HgI ₂	1:1	H in H ₂ O	180	+	CuBr, HgI ₂ , HgBr ₂
CuBr	HgI ₂	1:1	H in 2n HBr	180	-	CuBr, HgBr ₂ , HgI ₂
CuBr	HgI ₂	2:1	T	200-160	+	HgI ₂ , HgBr ₂ , CuBr
CuBr	HgI ₂	2:1	H in H ₂ O	200	+	CuBr, HgI ₂ , HgBr ₂
CuBr	HgI ₂	4:1	S	250	+	HgBr ₂ , HgI ₂ , CuBr
CuBr	HgI ₂	4:1	H in H ₂ O	200	+	CuBr, HgI ₂ , HgBr ₂
CuBr	HgI ₂	4:1	H in 2n HBr	200	-	CuBr, HgI ₂ , HgBr ₂
CuI	HgBr ₂	1:1	S	250	-	
CuI	HgBr ₂	2:1	H in 2n HBr	200	+	CuI, HgBr ₂ , HgI ₂
CuI	HgBr ₂	2:1	S	250	+	CuI, HgI ₂ , HgBr ₂
CuI	HgBr ₂	4:1	S	250	+	CuI, HgI ₂ , HgBr ₂
CuI	HgBr ₂	4:1	H in H ₂ O	200	+	
AgBr	HgI ₂	1:1	T	200 - 180	+	AgI, HgBr ₂ , HgI ₂
AgBr	HgI ₂	2:1	H in H ₂ O	200	+	AgI, HgBr ₂
AgBr	HgI ₂	2:1	S	250	+	AgI, HgI ₂ , HgBr ₂
AgBr	HgI ₂	4:1	S	250	+	AgBr, HgI ₂ , AgI, HgBr ₂

Fortsetzung Tabelle 1:

MX	HgY ₂	Molverhältnis MX: HgY ₂	Methode	Temperatur in °C	Bildung von Cu ₂ HgI ₄ bzw. Ag ₂ HgI ₄	andere Produkte
AgBr	HgI ₂	4:1	H in H ₂ O	200	+	AgBr, HgI ₂ , HgBr ₂
AgBr	HgI ₂	4:1	H in 2n HI	180	+	HgI ₂ , AgI
AgI	HgBr ₂	1:1	H in H ₂ O	200	-	
AgI	HgBr ₂	2:1	T	240-200	-	
AgI	HgBr ₂	4:1	S	250	-	
AgI	HgBr ₂	4:1	H in H ₂ O	200	-	

4.6. Das System Gold(I) - Quecksilber(II) - Iodid

Zahlreiche früher durchgeführte Versuche zur Darstellung eines Gold(I)-iodomercurats(II) waren nicht erfolgreich. Die von K.D. Schröter, allerdings unter dem Aspekt neue Iodoniumverbindungen herzustellen, durchgeführten Versuche im System Gold(I) - Quecksilber(II) - Iodid erbrachten keine positiven Ergebnisse.

Auch ein Langzeitversuch über knapp drei Jahre erbrachte keine Resultate. Es wurde eine Lösung von HgI₂ in Iodwasserstoffsäure (entsprechend den Ionen HgI₃⁻ und HgI₄²⁻) mit AuI versetzt und in einer Glasampulle verschlossen. Die Ampulle wurde lichtdicht aufbewahrt und in unregelmäßigen Abständen geschüttelt. Schließlich wurde von der dunklen Lösung abfiltriert. Es fand sich elementares Gold, die Bildung eines Gold(I)-iodomercurats fand nicht statt.

4.7. Abschließende Betrachtungen über die Münzmetall(I)-
Halogenomercurate(II)

Wenn man aufgrund der vorliegenden Ergebnisse auch nicht mit letzter Sicherheit sagen kann, daß die Darstellung von Bromomercuraten(II) der Münzmetalle(I) nicht möglich ist, so soll doch versucht werden, die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate zu begründen. Da es zwischen den Kationen Cu^+ , Ag^+ und Hg^{2+} nicht zu Redoxreaktionen kommt, müssen wohl hauptsächlich energetische Betrachtungen angestellt werden.

Geht man zunächst einmal auf die große Stabilität der bekannten Verbindungen Cu_2HgI_4 bzw. Ag_2HgI_4 ein, so fällt folgendes auf:

- 1) Beide Verbindungen kristallisieren im gleichen Gittertyp (Defekt-Zinkblende).
- 2) CuI kristallisiert im Zinkblendegitter, AgI sowohl im Zinkblende- als auch im Wurzitgitter, d.h. beide Metalle sind 4-fach koordiniert.
- 3) HgI_2 kristallisiert in einem tetragonalen Schichtgitter, in dem Quecksilber tetraedrisch von vier Iodatomen umgeben ist.
- 4) Sowohl Cu^+ als auch Ag^+ verlassen bei geringer Energiezufuhr die Tetraederlücken und wandern auf Oktaederplätze.

Man erkennt also, daß die tetraedrische Koordination bei dieser Verbindungsklasse die entscheidende Rolle spielt.

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, ist der Energiegewinn bei der Entstehung kovalenter Hg-I-Bindungen zur Bildung von sp^3 -Hybridorbitalen ausreichend, während die stärkere Polarität der Hg-Br-Bindung mit ihrer geringeren Überlappung der Elektronenorbitale lediglich zur Ausbildung von sp -Hybridorbitalen führt. Zumindest bei Raumtemperatur ist die digonale Koordination des Quecksilbers(II) noch soweit begünstigt, daß es nicht zur Ausbildung einer der Iodverbindung analogen Defekt-Zinkblende-Struktur kommt, sondern das Gemisch der binären Halogenide stabiler ist.

Bei Temperaturerhöhung unter niederem Druck, z.B. Normaldruck, besitzt $HgBr_2$ einen hohen Dampfdruck und sublimiert aus dem Reaktionsgemisch, sodaß ebenfalls keine Reaktion zu beobachten ist. Die Anwendung von Hochdruck sollte eigentlich die Bildung eines ternären Halogenids mit tetraedrischer Koordination auch des Quecksilbers soweit begünstigen, daß eine Reaktion zu erwarten ist.

Leider konnten aufgrund der angegebenen apparativen Möglichkeiten am Hochschulort Erlangen zum Zeitpunkt der experimentellen Arbeiten (1973 - 1976) diese durchaus erfolgversprechenden Untersuchungen nicht durchgeführt werden.

5. Untersuchungen im System Indium(I)- Quecksilber(II)-
Halogenid

5.1. Indium(I)-verbindungen

5.1.1. Allgemeines

Obwohl die Chemie des einwertigen Thalliums sehr gut erforscht ist, sind Indium(I)-verbindungen ziemlich selten. Die seit über 50 Jahren bekannten binären Halogenide (außer InF) waren bis vor kurzem die einzigen beschriebenen Verbindungen des monovalenten Indiums. Diese sind im allgemeinen unzersetzt nicht zur Reaktion zu bringende schwerlösliche Festkörper.

Tab.2: Strukturelle Daten der Indium(I)-halogenide

Verbindung	Elementarzelle Raumgruppe Gitterkonstanten in pm	Struktur- merkmale
InCl (60)	kubisch $P2_1^3$ $a = 1236,8$	verzernte NaCl- Struktur, In-In- Bindungsanteile
InBr (61)	orthorhombisch Cmc $a=446$ $b=1239$ $c=473$	α -TlI-Struktur, NaCl, CsCl-Teil- gitter in Schich- tenanordnung.
InI (62)	Orthorhombisch Cmc $a=475$ $b=1276$ $c=491$	wie InBr

Wegen des abgeschwächten "inert pair"-Effektes gegenüber Thallium ist die Stabilität der Indium(I)-Ionen sehr gering. Da es sich aber nach dem HSAB-Konzept Pearsons um ein "weiches" Kation handelt, bildet es mit "weichen" Anionen stabile Verbindungen, wie z.B. InI. Tatsächlich nimmt die Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luft vom InCl zum InI stark zu. Kristallisiertes InI kann an Luft ohne Verwitterungserscheinungen aufbewahrt und gehandhabt werden. Der Ionenradius des In^+ ($r = 107 \text{ pm}$) liegt im Vergleich zu den Alkalimetallen zwischen Na^+ und K^+ , sodaß die Ausbildung ähnlicher Strukturtypen erwartet werden kann, was annähernd der Fall ist (siehe Tabelle 2).

In der Deformation der Strukturen und in dem chemischen Verhalten, z.B. in der Löslichkeit, werden jedoch erhebliche Unterschiede zu den Alkalihalogeniden sichtbar. Das ist darauf zurückzuführen, daß sich diese inert pair-Kationen sowohl in ihrer Polarisierbarkeit als auch in ihrer polarisierenden Wirkung auf großvolumige Anionen von den Edelgasionen unterscheiden. Durch die hochsymmetrische Ladungsverteilung spielen diese Effekte bei Edelgasionen keine große Rolle, im Vergleich dazu werden besonders bei d^{10} -Ionen, z.B. Cu^+ , starke kovalente Bindungsanteile beobachtet. Durch den zusätzlichen Einbau

von zwei Elektronen in das s-Niveau kann erklärt werden, daß das $d^{10} s^2$ -Ion In^+ in seinen Eigenschaften zwischen den Edelgas- und den d^{10} -Ionen eingeordnet werden kann (Mikrowellenuntersuchungen an $InCl$ -Gas führten zu dem Schluß, daß der kovalente Bindungsanteil ca. 23 % beträgt (59)).

In der Annahme, daß das chemische Verhalten des Indiums systematisch zwischen Gallium und Thallium einzuordnen sei, sind erst in neuerer Zeit wieder einige Arbeitsgruppen dabei, die Chemie der niedrigvalenten Indiumverbindungen zu erforschen. In der Metallurgie und der Halbleiterforschung (hier sind besonders die sogenannten III-V-Halbleiter gemeint) hat das Indium hingegen schon weitgehende Beachtung gewonnen.

Die Komplexchemie des Indium(I) steht neuerdings im besonderen Interesse. Goggin (63) et al. stellten angeblich kationische Komplexe von Indium(I)-halogeniden her. So soll z.B. die Reaktion von InI mit Anilin zu dem Komplex $[In(Anilin)_4]I$ geführt haben. Als weiterer Ligand ist Morpholin verwendet worden. Arbeiten von Schneeweiss (64) konnten diese Ergebnisse allerdings nicht bestätigen.

Anionische Komplexe, wie sie von Tuck et al. dargestellt wurden, scheinen eher gesichert. Offensichtlich wird deren

Stabilität mit großvolumigen Kationen bewirkt, wie z.B. Tetraethylammonium- oder N,N'-Dimethylbipyridinium-Kationen. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen des resultierenden $(\text{InX}_3)^{2-}$ -Anions deuten auf C_{3v} -Symmetrie hin und lassen einen direkten Vergleich mit dem isoelektro-nischen $(\text{SnX}_3)^-$ -Anion und dem SbX_3 -Molekül zu (65, 66, 67).

Organoindium(I)-verbindungen sind bislang lediglich zwei bekannt: Cyclopentadienylindium(I) von E.O. Fischer(68) und Methylcyclopentadienylindium(I) von D.G. Tuck (69). Ausgehend von Cyclopentadienylindium(I) wurden zahlreiche Indium(I)-halogenkomplexe dargestellt. Als Gegenionen fungierten wiederum großvolumige organische Kationen wie Tetraethylammonium und 1.2-Bis(Methyldiphenylphosphonium)-ethan, $(\text{Medppe})^{2+}$ (70).

Neu an dieser Verbindungsklasse ist das Auftreten von Pseudohalogeniden (SCN^- und OCN^-) in den Komplexen. Die binären Indium(I)-Pseudohalogenide sind bislang nicht bekannt.

Die von Tuck beschriebene Darstellungsmethode von InI in einer 1:1 Mischung aus Ethanol und Benzol, die Iod gelöst enthält, konnte nicht bestätigt werden.

Die Erarbeitung von Basiswissen über niedervalentes Indium ist für unseren Arbeitskreis, der sich schon jahrelang mit der Chemie des Quecksilbers beschäftigt (und damit selbst-

verständlich auch mit dem Phänomen der Metall-Metall-Bindung im Hg_2^{2+}) von größerem Interesse, weil man so der Indium-Indium-Metallbindung auf die Spur kommen kann. Überraschend wäre diese Entdeckung nicht, seit man von der Darstellung echter Ga(II)-verbindungen weiß (71). Im $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 [\text{Ga}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anionen vor, deren kurzer Ga-Ga-Abstand von 239 pm zeigt, daß in Analogie zu den Hg(I)-verbindungen eine Metall-Metall- σ -Bindung ausgebildet wird.

5.2. Indium(I)-halogenide

5.2.1. Indium(I)-bromid

5.2.1.1. Allgemeines

Indium(I)-bromid ist ein karminroter kristalliner Festkörper, der unter Schutzgasatmosphäre beständig ist. An der Luft bilden die Kristalle mit der Zeit ein weißes Pulver der Zusammensetzung InOBr .

Die Darstellung erfolgte erstmals durch Klemm (72), der stöchiometrische Mengen InBr_3 und In zusammenschmolz. Weitere Darstellungsmethoden sind die Reduktion von InBr_3 mit Wasserstoff oder die direkte Synthese aus den Elementen.

Die erstmals 1958 von R.J. Clark (73) veröffentlichte Darstellungsmethode von InBr aus Indiummetall und Quecksilber(II)-bromid liefert bei einfachster präparativer Technik die besten Ergebnisse.



Dieses Verfahren wurde in der vorliegenden Arbeit in modifizierter Weise angewandt.

5.2.1.2. Darstellung von Indium(I)-bromid

In einer evakuierten Glasampulle (Duran, $\varnothing$ 15 mm, Länge 100 mm), die auf einer Seite erweitert ist, werden 0,9695 g HgBr_2 und 0,6266 g Indium-Metall 30 Minuten in einem elektrischen Ofen auf 350°C erwärmt. Die Ampulle befindet sich in senkrechter Lage. In einem Röhrenofen platziert man sie waagrecht anschließend so, daß das erweiterte Ampullenende sich außerhalb des Ofens befindet und erwärmt auf 350°C . Nach 2 Stunden ist der größte Teil des Quecksilbers in die Erweiterung übergetrieben und kann bequem abgetrennt werden. Nach Clark besteht der zurückbleibende Schmelzkuchen aus reinem InBr. Qualitative Analysen ließen aber noch Quecksilberverunreinigungen erkennen. Es wurde deswegen folgendes Reinigungsverfahren entwickelt, das nicht nur Quecksilber beseitigt, sondern auch von

anderen In-Br-Phasen trennt:

Bis zu 2,5 g des fein zerriebenen Schmelzkuchens werden in eine durch zwei Verengungen dreigeteilte Ampulle (Duran, $\varnothing$ 16 mm, Länge 200 mm) in die unterste Kammer eingebracht; man evakuiert auf mindestens 0,01 mbar und legt die abgeschmolzene Ampulle in zwei hintereinander liegende Kleinhöfen, die unabhängig voneinander geregelt werden. Man stellt ein Temperaturgefälle von 350°C nach 130°C her. An der Stelle mit $200 - 220^{\circ}\text{C}$ scheiden sich plättchenförmige Kristalle von InBr ab, während Quecksilber am kältesten Ende der Ampulle zu finden ist. Bromreichere Indiumverbindungen sublimieren an Stellen mit ca. 170°C . Durch geschickte Verteilung der 3 Kammern im Ofen kann InBr allein in eine Kammer transportiert werden. Diese Reinigungsmethode hat nur einen Nachteil: Sie dauert 14 Tage, jedoch lassen sich Ausbeuten von $\geq 50\%$ erzielen, sodaß mit einem Ansatz 1,25 - 1,50 g reinstes, kristallisiertes InBr erhalten wird.

5.2.2. Indium(I)-iodid

5.2.2.1. Allgemeines

Indium(I)-iodid ist ein in der Aufsicht violett glänzender, in der Durchsicht tiefroter kristalliner Festkörper, der ohne Schutzmaßnahmen an der Luft beständig ist. InI ist in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel löslich, in

Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwicklung.

Die gängigen Darstellungsmethoden sind analog zu denen des InBr. 1974 fanden Chao und Rieke (74) eine Methode zur Darstellung von feinstverteiltem InI. Hochreaktives Indium, hergestellt durch Alkalimetallreduktion von Indium(III)-salzen in Kohlenwasserstoffen, reagiert bei mäßigen Temperaturen in Kohlenwasserstoffen mit Iod quantitativ zu InI. In diesem feinen Verteilungsgrad erscheint es leuchtend weinrot.

5.2.2.2. Darstellung von Indium(I)-iodid

Es wurde wiederum, wie unter 5.2.1.2. bei InBr beschrieben, das modifizierte Verfahren von R.J. Clark (73) angewendet. Stöchiometrische Mengen von HgI_2 (1,2214 g) und In-Metall (0,6266 g) wurden in der beschriebenen Ampulle bei 400°C zur Reaktion gebracht. Das entstandene Quecksilber wurde wiederum bei 350°C in das erweiterte Ampullenende übergetrieben.

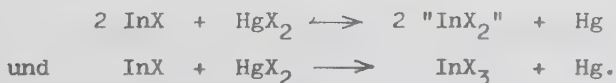
Die sich anschließende Reinigung wurde zur Erzielung größerer Kristalle in einem Temperaturgefälle von nur 280° (bis 300°C) nach 130°C hergestellt, da die Transportgeschwindigkeit gegenüber InBr durch Zugabe von ca. 0,1 Gewichtsprozent Iod erheblich erhöht werden konnte.

Es wurden so Kristalle von ca. 4x4 mm Kantenlänge und einer Dicke von 1,25 mm erhalten. Zur Gewinnung von Kristallen dieser Dicke ist eine sehr exakte Temperaturregelung über ca. 14 Tage notwendig.

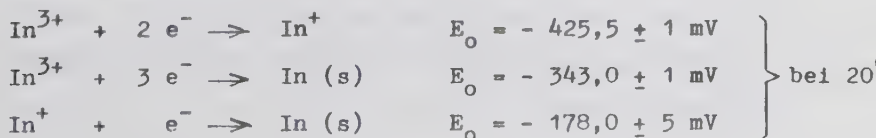
5.3. Methoden der Umsetzung von InX mit HgX₂ (X = Br, I)

5.3.1. Vorbemerkungen

Aus der unter 5.1.2.2. und 5.2.2.2. beschriebenen Darstellungsmethode für die monovalenten Indiumhalogenide ist schon die Problematik, die bei der Umsetzung von InX mit HgX₂ auftreten wird, zu erkennen. Die beschriebene Redoxreaktion ist nicht auf der Stufe des einwertigen Indiums beendet, sondern geht im Überschuß von HgX₂ weiter zu "InX₂" und InX₃ bzw. auch zu anderen gemischten Halogeniden:



Potentialmessungen von G. Biedermann und T. Wallin (75) an Indiumverbindungen machen diesen Vorgang in Zahlen deutlich:



Diese Messungen können aber für die hier zu besprechenden Reaktionen bestenfalls Anhaltspunkte dafür geben, daß eine Umsetzung in wässrigem bzw. in acidem Medium nicht möglich sein wird. Die Messungen wurden in verdünnter Salpetersäure bzw. in Perchlorsäure durchgeführt. Die Lage des elektrochemischen Potentials in Schmelzen oder nichtwässrigen Lösungsmitteln muß nicht zwangsläufig in der gleichen Größenordnung liegen; trotzdem ist anzunehmen, daß das Potential nicht zur positiven Seite hin verschoben wird. Die große Stabilität des Indium(I)-iodids legt jedoch die Vermutung nahe, daß im System InI-HgI_2 ein Indium(I)-halogenomercurat(II) am ehesten zu finden sein muß, wenn man die Lage des chemischen Gleichgewichts durch geeignete Maßnahmen auf die Seite von InI und HgI_2 verschieben kann.

5.3.2. Reaktionen in der Gasphase

5.3.2.1. Umsetzung von HgI_2 mit InI im N_2 -Strom

Zur Herabsetzung des Potentials mußte versucht werden, die Reaktion so zu steuern, daß die Vereinigung der Ausgangsverbindungen auf der Oberfläche eines Indiummetalls stattfand. Dazu wurde ein Glasrohr (Duran, $\varnothing$ 16 mm) so in zwei aneinanderstehenden Kleinrohröfen eingebracht, daß die Ausgangssubstanzen bei definierten Temperaturen zu liegen kamen.

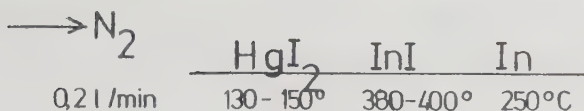


Abb. 4: Reaktionsführung im Strömungsrohr

Bereits in der Gasphase reagiert Indiumiodid mit HgI_2 . Allerdings ist die Reaktion nicht vollständig, so daß in der Nähe des Indiummetalls und auf diesem auch InI gefunden wird. Spuren neuer Phasen, die von gelber bis oranger Farbe sind, bilden gelegentlich einen Saum am Indiummetall. Während Guinieraufnahmen neue Phasen in Form zahlreicher schwacher Linien anzeigten, ließ sich wegen der geringen Substanzmenge jedoch keine Analyse anfertigen. Eine Anreicherung möglicher neuer Phasen auf chemischem Wege war wegen der Nichtlöslichkeit von InI und einer sofortigen Zersetzung der gelben Verbindung bei Berührung nicht möglich.

5.3.2.2. Reaktion von InI mit HgI_2 im Gegenstrom

Dieses Verfahren soll das vorige insofern verbessern, als nicht bereits vor dem Indium die Reaktanden zusammenkommen können, sondern erst auf diesem. In der bereits bei der Reinigung von "Roh- InBr und - InI " beschriebenen Dreikammerampulle werden in die unterste Kammer InI , in die mittlere ein Stück In und in die obere

HgI_2 eingebracht. Man evakuiert auf 0,01 mbar und schmilzt ab, ohne zu vermischen.

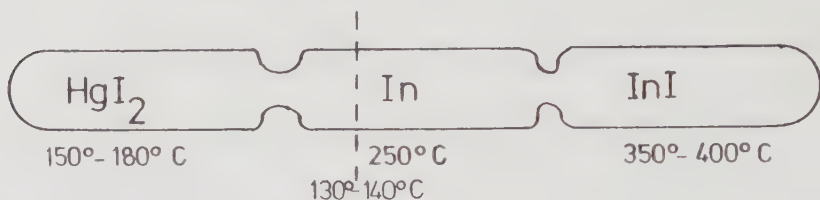


Abb. 5: Anordnung der Reaktanden im Gegenstromverfahren

Da beide Substanzen zu Stellen kälterer Temperaturen sublimieren, wird das Indiummetall in die Nähe der kältesten Stelle plaziert. Da HgI_2 bei diesem Druck aber bei Temperaturen um 250°C sofort absublimieren würde, darf man nur auf ca. 150°C erhitzen. Durch Turbulenzen innerhalb der Ampulle kommt jedoch auch das HgI_2 entgegen dem Temperaturgefälle auf dem Indiummetall zur Reaktion.

Neben Indium findet man vorwiegend Indium(I)-iodid, Überraschenderweise aber kein metallisches Quecksilber. Es müßte sich am Ende der Reaktion an der kältesten Stelle der Ampulle befinden. Quecksilber bildet aber mit Indium zahlreiche definierte Amalgame. Stellenweise befinden sich am Indiummetall gelbe bis orange Kristalle, jedoch beträgt die Menge weit unter 1 Milligramm. Versuche zur Anfertigung von Guinieraufnahmen oder Einkristallaufnahmen schla-

gen fehl, da diese Kristalle bei Berührung sofort hellrot werden. Die gewonnenen Pulveraufnahmen zeigen nicht das Muster der Ausgangsverbindung. Vielmehr handelt es sich um ein breites Band unscharfer Linien, von denen keine besonders hervorzuheben sind. Analytisch entzog sich die geringe Menge der genauen Untersuchung.

5.3.2.3. Reaktion von InI mit HgI_2 bei hohen Temperaturen

Da bei der Umsetzung von InI mit HgI_2 die Bildung von InI_3 oder valenzgemischten In-I-Verbindungen auftritt, muß das Gleichgewicht auf die Seite der Ausgangssubstanzen verschoben werden, wenn man bewerkstelligen will, daß InI mit HgI_2 eine Verbindung bildet. Zu diesem Zwecke wurde ein Gemisch der beiden Ausgangssubstanzen in einer ausgeglühten Quarzampulle ($l = 200 \text{ mm}$, $\varnothing = 16 \text{ mm}$) mit elementarem Quecksilber versetzt, sodaß bei der Reaktionstemperatur von $900^\circ\text{--}1000^\circ\text{C}$ ein Quecksilberdruck von 15 - 20 bar entstand. Die senkrecht in einem Röhrenofen aufgehängte Ampulle wurde innerhalb von 2-3 Stunden aufgeheizt und dann in flüssigem Stickstoff bzw. in Eiswasser abgeschreckt. Das fest Reaktionsprodukt, bei dem es sich um eine erstarrte Schmelze handelte, wurde daraufhin waagrecht in einen Röhrenofen bei 300°C eingebracht, um das Quecksilber abzutrennen. Die bereits op-

tisch uneinheitliche Schmelze wurde unter Stickstoff manuell getrennt. Die entstandene gelbe Phase, deren Menge ca. 100 mg betrug, wurde analysiert. Es wurden 6,8 % Hg, 39,5 % In und 53,7 % I gefunden.

Da nur eine Analyse angefertigt werden konnte (der Halogenidwert wurde aus der Differenz ermittelt) sind natürlich Fehler möglich. Es ergibt sich hier eine Summenformel von $\text{In}_{10}\text{HgI}_{12}$. (Hg berechnet 6,99 %, In berechnet 40 %). Wegen der kurzen Reaktionsdauer ist nicht mit einem Gehalt an Sauerstoff zu rechnen.

Leider wurden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. Die Hauptproblematik bei dieser Methode liegt darin, daß beim Abtrennen des Quecksilbers die sicher neu entstandene Phase zerstört werden kann.

Zahlreiche weitere Versuche, zu dieser Substanz zu gelangen, schlugen fehl. Sicher ist, daß es sich bei dieser Verbindung um ein ternäres Iodid aus InI und HgI_2 handelt. Der monovalente Charakter des Indiums ergibt sich aus den Analysenwerten und aus der Tatsache, daß beim Lösen in verdünnter Essigsäure elementares Quecksilber entstand. Da diese Verbindung stark hygroskopisch ist, konnten keine brauchbaren Guinieraufnahmen angefertigt werden.

5.3.2.4. Ergebnisse der gleichen Umsetzungen von HgBr_2 und InBr

Die unter 5.3.2.1. bis 5.3.2.3. beschriebenen Umsetzungen wurden unter ähnlichen Bedingungen im System $\text{HgBr}_2/\text{InBr}$ durchgeführt. Lediglich die Temperaturführung wurde dem thermischen Verhalten der Ausgangssubstanzen angepaßt. So wurde für die Reaktion im Stickstoffstrom die Temperatur für HgBr_2 auf 120°C eingestellt. Auch im Gegenstromverfahren wurde die Temperatur auf der HgBr_2 -Seite auf $130^\circ - 140^\circ\text{C}$ gesenkt und das Indiummetall an die kälteste Stelle zwischen den beiden Öfen gebracht (ca. 140°C).

Jedoch kam es in allen Fällen zu einer unerwünschten Redoxreaktion unter Bildung von InBr_3 oder valenzgemischten Indiumbromiden, was auf die schon vorher erwähnte geringere Stabilität von InBr zurückzuführen ist.

5.3.2.5. Bildung von In_5BrI_4

Bei Versuchen zur Darstellung gemischter Indium(I)-bromiodomercurate(II) aus Indium(I)-iodid und Quecksilber(II)-bromid im Stickstoffstrom wurde ein gemischtes Indium(I)-iodidbromid der Zusammensetzung In_5BrI_4 gefunden. Es bildet sich, wenn InI mit HgBr_2 in der Dampfphase über

metallischem Indium bei 200°C zur Reaktion gebracht wird. Die Zusammensetzung des Produktes ist unabhängig von der Menge der Ausgangssubstanzen. Es schlägt sich bei einer Stelle mit 200°C am Glasrohr nieder. In_5BrI_4 bildet ein rotes Pulver und läßt sich nicht kristallin gewinnen. Durch Sintern von InBr mit 4 InI gelangt man zum selben Produkt.

5.3.3. Umsetzung in verschiedenen Lösungsmitteln

Indium(I)-halogenide sind, wie schon zu Beginn dieses Abschnitts geschildert, in allen bekannten Solventien schwerlöslich. Die von Goggin (63) postulierte Löslichkeit von InI in Anilin (Bildung von $[\text{In}(\text{anil})_4]\text{I}$) ließ sich nicht bestätigen, jedoch wäre ein komplexiertes In^+ -Kation sowieso nicht erwünscht gewesen. Wasserhaltige Lösungsmittel kommen für Umsetzungen nicht in Frage, da in ihnen Disproportionierung auftritt.



So wurde zunächst versucht, InX und HgX_2 in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zur Reaktion zu bringen. Zur Anwendung gelangten Aceton, Acetonitril, Methanol, Ethanol, Dimethylsulfoxid, Benzol, Toluol und Diglyme. Alle Lösungsmittel waren absolut und N_2 -gesättigt.

Das Ergebnis war in jedem Falle das gleiche. Das sich unter Rühren sehr fein verteilende Indium(I)-halogenid reagierte bei Zugabe von Quecksilber(II)-halogenid sofort zu höherwertigen Indiumverbindungen und elementarem Quecksilber. In Benzol, Toluol und Ethanol fand die Redoxreaktion erst beim Erwärmen statt.

Es wurde außerdem eine Versuchsreihe angestellt, bei der geprüft wurde, ob es möglich ist, Indium(I)-halogenide bei Temperaturen über dem Siedepunkt des Lösungsmittels in Lösung zu bekommen. Dazu wurde InI (bzw. InBr) sehr fein verrieben und zu 0,25 g in Glasampullen ($l = 60 \text{ mm}$, $\varnothing = 15 \text{ mm}$), die zur Hälfte mit Benzol (Ethanol, Methanol, Toluol, Benzol:Ethanol = 1:1) gefüllt waren. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden jeweils auf etwa die doppelte Celsius-temperatur des Siedepunktes des Lösungsmittels erwärmt. Eine Vergrößerung des Pulvers bzw. die Ausbildung kristallinen Indiumhalogenids hätte eine Löslichkeit angezeigt. Nach einer Heizzeit von 48 Stunden und einer Abkühlzeit von 8 Stunden war hingegen kein solcher Effekt zu bemerken.

Als anorganisches Lösungsmittel wurden neben Salzschnmelzen ($\text{NaI/KI} = 1:1$) flüssiges SO_2 gewählt. Während das Ergebnis sich von denen in organischen Lösungsmitteln nicht unterscheidet, kann aber festgestellt werden, daß in SO_2 die Redoxstabilität des InBr gegenüber InI ansteigt. Die Re-

doxreaktion lief bei der Temperatur von $< -10^{\circ}\text{C}$ bei InI mit HgI_2 sofort, bei InBr mit HgBr_2 jedoch langsamer ab.

5.3.4. Elektrochemische Umsetzungen

In Arbeiten von Tuck (70) wird die elektrochemische Darstellung von InI und $[\text{N}(\text{Et})_4] \text{InI}_2$ beschrieben. Dabei wird Indiummetall in einem 1:1 Gemisch von Ethanol und Benzol, das Iod und die äquimolare Menge Tetraethylammoniumiodid enthält, anodisch zu $[\text{N}(\text{Et})_4] \text{InI}_2$ oxidiert. Werden hingegen nur Spuren von $[\text{N}(\text{Et})_4] \text{I}$ eingesetzt, so soll InI entstehen. Die angelegte Spannung lag bei 50 V, die Stromstärke bei ca. 30 mA. Die Temperatur wurde auf 20°C gehalten. In allen Versuchen konnte lediglich bestätigt werden, daß über 50 V Spannung notwendig waren, um eine Stromstärke von 30 mA zu erreichen. Das Indiummetall überzieht sich zwar mit einer rotvioletten Schicht von Indiumiodid, jedoch löst sich dieses nicht ab, sondern passiviert das Indiumblech. Die Bildung von weißem $[\text{N}(\text{Et})_4] \text{InI}_2$ wurde ebenfalls nicht beobachtet, jedoch schieden sich rotbraune Nadeln von $[\text{N}(\text{Et})_4] \text{I}_3$ ab.

Eine unter gleichen Bedingungen durchgeführte Reaktion mit HgI_2 führt zur Abscheidung elementaren Quecksilbers und der Bildung von Indium(III)-iodid

5.4. Darstellung von Indium(I)-cyanid

Die bislang noch unbekannten Pseudohalogenide des Indium(I) sind von Interesse, seit Tuck Pseudohalogenokomplexe des Indium(I) darstellen konnte (70). Wegen der geringeren thermischen Stabilität der Thiocyanate wurde zunächst versucht, zu einem Indium(I)-cyanid zu gelangen. Folgende Methoden wurden dabei in Erwägung gezogen:

1. Die Umsetzung von $\text{In}(\text{CN})_3$ mit In-Metall

Auf diese Reaktion wurde wegen der schlechten Darstellungsmethoden für $\text{In}(\text{CN})_3$ verzichtet (76).

2. Die Umsetzung von InX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit Alkali- oder Silbercyanid

Diese Reaktionen wurden in Schmelzen und in diversen wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Während Alkalicyanide nicht mit Indiumhalogenid reagieren, wird Silbercyanid zu Silber reduziert.

3. Die Darstellung aus Indium und Dicyan

Diese Methode führte zum gewünschten Produkt.

Bringt man trockenes Dicyan und metallisches Indium bei 260°C - 280°C zur Reaktion, so bildet sich neben Zersetzungsprodukten des Dicyan Indium(I)-cyanid. Wichtigste Voraussetzung dafür ist der Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft-sauerstoff. Die Reaktion wurde deswegen in der schon unter

5.2.1.2. beschriebenen dreigeteilten Ampulle durchgeführt, in der trockenes Dicyan nach folgender Reaktion gebildet wird (77):



Die Menge an gut getrocknetem HgCl_2 und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ wird so bemessen, daß sich ein theoretischer Dicyandruck von ca. 15 - 20 bar einstellen würde. Dieser Wert wird jedoch in der Praxis nicht erreicht, da das Dicyan teilweise zu Paracyan polymerisiert, teilweise mit Indium zu Indium(I)-cyanid abreagiert.

Die mehrfach mit Stickstoff gespülte und anschließend auf 0,01 mbar evakuierte Ampulle wird so in zwei unabhängig voneinander regelbaren Rohröfen waagrecht eingebracht, daß die Temperatur des Indiummetalls, welches sich in der oberen Kammer befindet, immer um mindestens 50°C höher liegt als die Temperatur des in der unteren Kammer befindlichen $\text{HgCl}_2/\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Gemisches, welches ab 205°C in der oben beschriebenen Weise reagiert. Es wird so verhindert, daß Quecksilberchlorid in Richtung des Indiummetalls absublimiert und mit diesem Indiumchlorid und Quecksilber bildet. Die Menge Indiummetall muß nicht stöchiometrisch sein, da der Umsatzgrad nicht sehr hoch ist. Die Ausbeuten liegen bei 50 mg InCN /Ansatz.

InCN ist ein in der Wärme orangegelber, in der Kälte weißer Festkörper, der an der Luft sehr schnell unter HCN -

Abspaltung Wasser aufnimmt und dabei in einen zunächst gelben, später dunkler werdenden Festkörper übergeht. InCN sublimiert bei Temperaturen $> 300^{\circ}\text{C}$ vollständig ab, wie thermogravimetrisch nachgewiesen wurde.

Analysenwerte:	In: berechnet 81,52 %, gefunden 82,5 %
	C: berechnet 8,53 %, gefunden 8,1 %
	N: berechnet 9,94 %, gefunden 8,6 %

6. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen am
Indium(I)-iodid

6.1. Kristallographische Daten des InI

InI kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm (=D_{2h}^{17})$, International Tables Nr. 63 (78).

Die Gitterkonstanten betragen

$$a = 475 \text{ pm}, b = 1276 \text{ pm}, c = 491 \text{ pm}.$$

Die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle beträgt 4. Indium und Iod besetzen die Punktlage

$$4c : 0, u, 1/4; 0, \bar{u}, 3/4; 1/2, u+1/2, 1/4; 1/2, 1/2-u, 3/4$$

$$u_{\text{In}} = 0,398$$

$$u_{\text{I}} = 0,145$$

Die Abstände betragen: In - I 323 pm 1 x

In - I 346 pm 4 x

Der kürzeste Abstand In - In 358 pm

I - I 444 pm

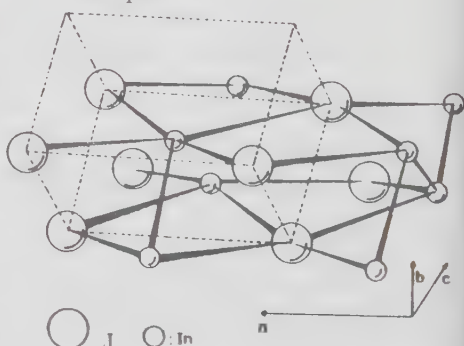
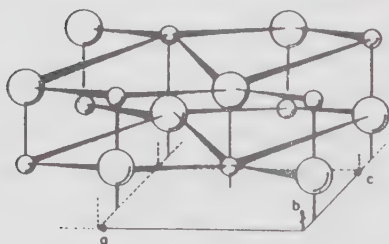


Abb. 6: Schichtstruktur des
Indiumiodids.

Links verzerrte NaCl-Struktur, rechts stark verzerrte
CsCl-Struktur. (Nach Lévy u. Mooser (79))

6.2. Einkristalle von InI

Einkristalle von InI werden in der unter 5.2.2.2. beschriebenen Weise gewonnen. Sie bilden zumeist großflächige, hauchdünne Plättchen parallel zur (010)-Ebene ohne scharfe Begrenzungen aus. Gelegentlich bilden sich unter den angegebenen Bedingungen jedoch Kristalle mit ausgeprägter (010)-Ebene und Kanten parallel zu $[101]$ und $[\bar{1}01]$. Die Kantenlänge beträgt hier etwa 4 mm und die Dicke liegt über 1 mm.

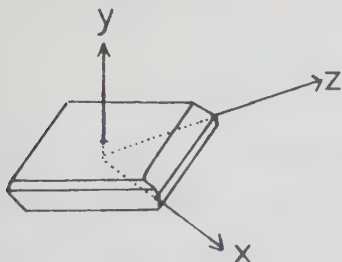


Abb.7: Habitus des InI-Kristalls

6.3. Schwingungsspektren

Die Symmetrieanalyse der Einheitszelle des InI, ausgeführt unter Zuhilfenahme der Tabellen von Adams und Newton (80), liefert folgende Klassifizierung der Schwingungen:

$$\overline{\gamma_{\text{InI}}} = 2A_g(\text{R}) + 2B_{1g}(\text{R}) + 2B_{3g}(\text{R}) + 1B_{1u}(\text{IR}) + 1B_{2u}(\text{IR}) + 1B_{3u}(\text{IR})$$

Es sind somit 6 ramanaktive (R) und 3 infrarotaktive (IR) Schwingungen zu erwarten.

Um die Zuordnung der Rassen zu den einzelnen Schwingungen treffen zu können, wurden Raman-Einkristallmessungen durchgeführt. Am verwendeten Kristall wurden die kristallographischen Achsen röntgenographisch justiert. Die Messung erfolgte mit einer Erregerwellenlänge von 647,1 nm (Kr^+ -Laser), die der Wellenlänge des von InI am schwächsten absorbierten Lichts (618,5 nm) relativ am nächsten lag.

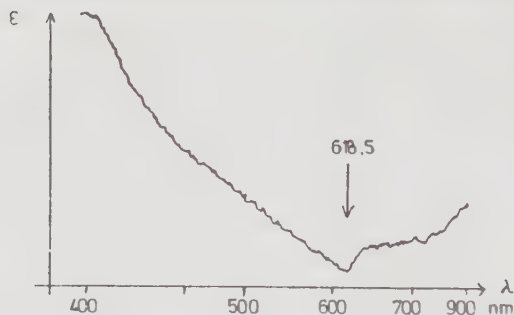


Abb. 8: Sichtbares- und NIR-Spektrum von InI (Einkristall)

D_{2h}	N_T	T	T'	Aktivität	Zahl der Frequenzen
A_g	2		2	R	2
B_{1g}	2		2	R	2
B_{2g}	-		-	-	-
B_{3g}	2		2	R	2
A_u	-		-	-	-
B_{1u}	2	1	1	IR	1
B_{2u}	2	1	1	IR	1
B_{3u}	2	1	1	IR	1
Summe	12	3	9		9

(N_T = Zahl der Freiheitsgrade insgesamt, T = Zahl der akustischen Zweige, T' = Zahl der Translationsschwingungen).

Tabelle 3: Gesamtbilanz der beim InI auftretenden Schwingungen

Die Messungen erfolgten sowohl in Rückstreuungordnung als auch mit streifend einfallendem Laserlicht. Die übliche Meßanordnung mit senkrecht zum Analysator und Monochromator einfallenden Laserstrahl konnte wegen der hohen Lichtabsorption durch den InI-Kristall nicht angewendet werden.

Die Angaben der Polarisationsrichtung haben folgende Bedeutung: Der Buchstabe vor der Klammer bedeutet die Richtung des einfallenden Laserstrahls bezüglich der kristallographischen Achsen, der erste Buchstabe in der Klammer die Richtung des ϵ -Vektors des einfallenden polarisierten Laserlichts bezüglich der kristallographischen Achsen, der zweite Buchstabe in der Klammer die Stellung des dem Monochromator vorgeschalteten Analysators bezüglich der kristallographischen Achsen und der Buchstabe hinter der Klammer zeigt die Richtung vom Kristall zum Monochromator bezüglich der kristallographischen Achsen an.

ν (cm^{-1})	y(xx)y A_g	y(zz)y A_g	x(yx)y B_{1g}	x(yz)y B_{3g}	y(zx)y B_{2g}	x(xz)y B_{2g}
39,5	60	90	100	100	100	100
53,5	75	5	20	5	25	25
63,5	65	3	40	8	30	30
78,0	100	100	60	50	60	60

Tabelle 4: Wellenzahlen und geschätzte Intensitäten der InI-Raman-Einkristallspektren.

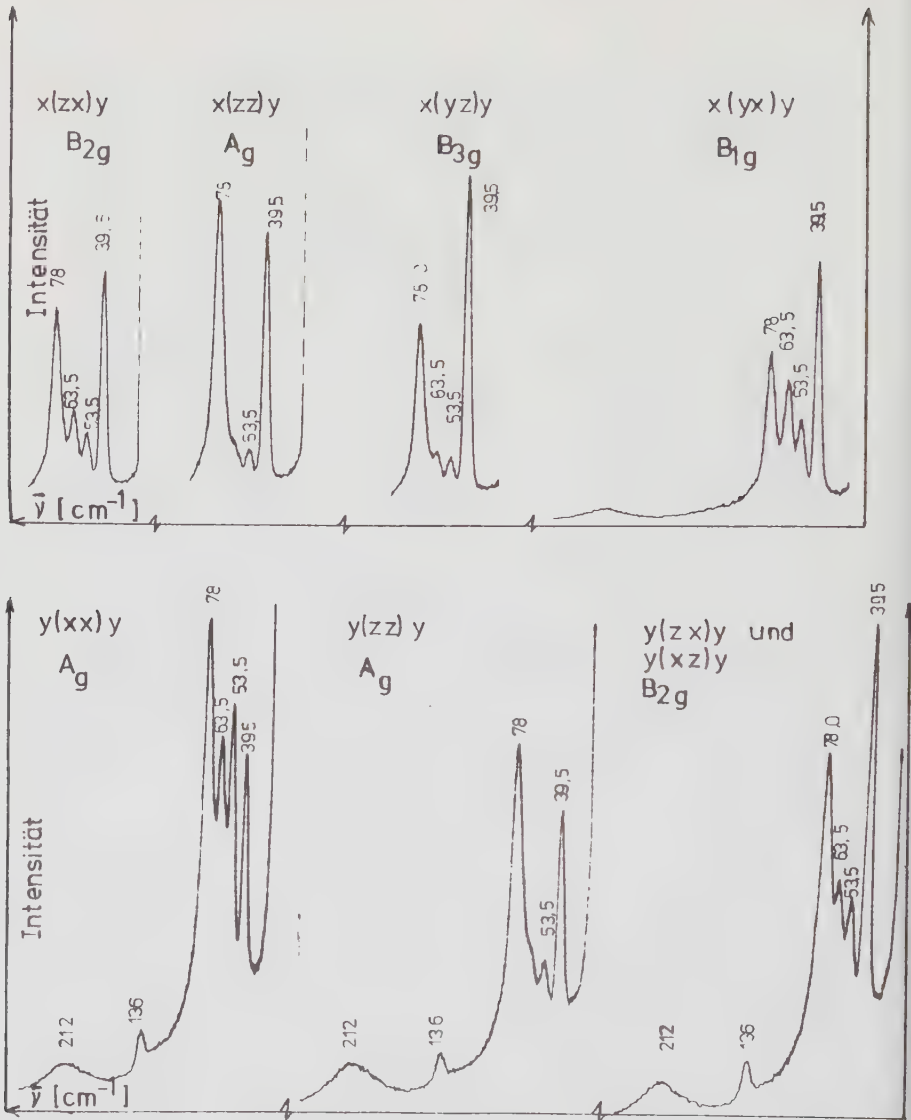


Abb. 9: Raman-Einkristallspektren von InI

Oben: Spektren bei streifendem Einfall

Unten: Spektren bei Rückstreuanordnung

($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $5,0 \text{ cm}^{-1}$)

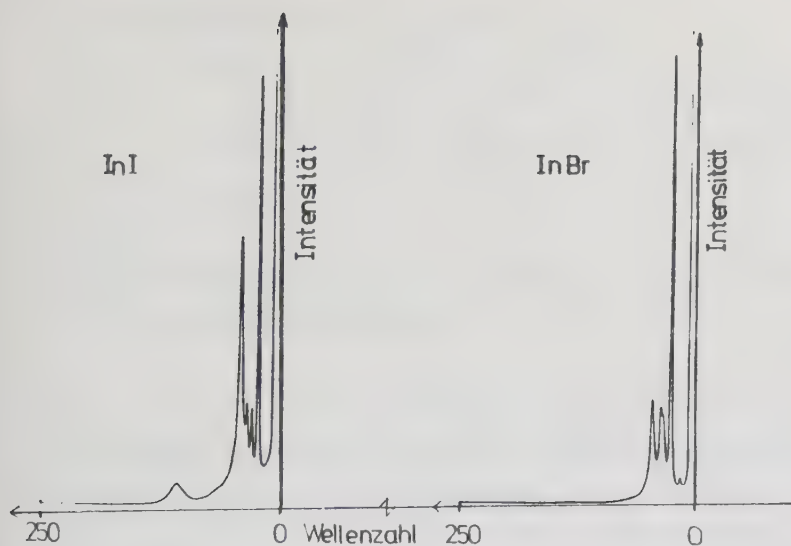


Abb. 10: Vergleich der Ramanspektren von InI und InBr (Pulver)

Wellenzahlen für InBr: 24, 47, 63, 69 u. 88 cm^{-1}

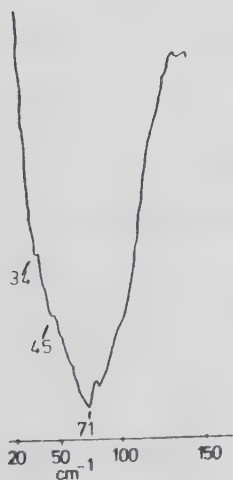


Abb. 11: FIR-Spektrum von InI

Eine Bande bei 136 cm^{-1} zeigt die Verbrennung des InI-Kristalls im Laserstrahl an und ist unabhängig von der Polarisationsrichtung. Die breite Bande bei $212 - 214\text{ cm}^{-1}$ entsteht aus dem gleichen Grunde.

Einige Besonderheiten können zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht geklärt werden. So etwa das starke Auftreten der Bande bei $53,5\text{ cm}^{-1}$ bei der Polarisationsrichtung $y(xx)y (\cong A_g)$.

Da ein nach der Symmetrieanalyse nicht zu erwartendes B_{2g} -Spektrum mit erheblicher Intensität auftritt, kommen gewisse Zweifel an der Richtigkeit der publizierten Struktur des InI auf.

Im Bereich des Fernen Infrarot wurde nur InI-Pulver in Polyäthylendispersion vermessen. Es wurden drei Banden bei 71 , 45 und 34 cm^{-1} festgestellt. Ohne Messung an orientierten Proben mit polarisierter Strahlung ist keine Zuordnung möglich. Wegen der nah beieinanderliegenden Frequenzen des gesamten Spektrums lassen sich ohne großen Rechenaufwand keine Zuordnungen der Schwingungen treffen, da sich Indium und Iod nicht sehr in ihrer Atommasse unterscheiden.

Erst nach Klärung der noch unklar gebliebenen Spektren erscheint dieser Aufwand sinnvoll.

7. Versuche zur Darstellung von Zinn(II)- bzw. Blei(II)-halogenomercuraten(II)
- 7.1. Untersuchungen im System Zinn(II) - Quecksilber(II)-Halogenid
- 7.1.1. Bekannte Verfahren zur Darstellung eines Zinn(II)-halogenomercurats(II)

Vournazos (81) beschreibt die Darstellung von $\text{SnHg}_4\text{I}_2\text{Br}_8$ aus SnI_2 und HgBr_2 in Benzol. Die entstehende gelbe Verbindung enthält jedoch Zinn nur noch als Verunreinigung, die durch die Leuchtprobe nachweisbar ist. Es handelt sich vielmehr um ein gemischtes Quecksilber(II)-bromidioid.

- 7.1.2. Neue Versuche zur Darstellung von Zinn(II)-halogenomercuraten(II)

Für die Darstellung der gewünschten Verbindung wurden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen:

1. Das Schmelzen stöchiometrischer Mengen von Zinn(II)- und Quecksilber(II)-halogeniden.
2. Die Reaktion der entsprechenden Salze in aprotischen Lösungsmitteln, um die Redoxreaktion



zu verhindern.

Es wurden vier verschiedene Salzpaare zusammengeschmolzen:

$\text{SnI}_2 - \text{HgI}_2$, $\text{SnI}_2 - \text{HgBr}_2$, $\text{SnBr}_2 - \text{HgI}_2$, $\text{SnBr}_2 - \text{HgBr}_2$.

Die Stöchiometrie wurde jeweils von 1:4 bis 1:1 variiert.

Die Schmelztemperaturen lagen zwischen 250° und 400°C .

In allen Fällen konnte anhand von Guinieraufnahmen gezeigt werden, daß keine neuen Phasen entstehen. Erstarrte Schmelzen, die längere Zeit luftdicht verschlossen am Licht lagen, färbten sich dunkel.

Bei den Reaktionen in organischen Lösungsmitteln wurden die vier Salzpaare mehrere Stunden am Rückfluß gekocht.

Es wurde heiß vom unlöslichen abfiltriert und die klare Lösung bis zur Abscheidung von Kristallen stehengelassen.

Als Lösungsmittel kamen Benzol, Toluol, Aceton und Acetonitril zur Anwendung.

Die so erhaltenen Verbindungen bestanden aus den Ausgangssubstanzen, wie mit Pulveraufnahmen gezeigt werden konnte.

7.2. Untersuchungen im System Blei(II) - Quecksilber(II) - Halogenid

7.2.1. Bekannte Verfahren zur Darstellung eines Blei(II)-halogenomercurats(II)

Von Vournazos (81) wurde $\text{PbHg}_4\text{I}_2\text{Br}_8$ aus PbI_2 und HgBr_2 in 80%igem Aceton dargestellt. In 95%igem Aceton erhält man durch Hydrothermalsynthese bei 160°C $\text{PbHg}_2\text{Br}_4\text{I}_2$ (53).

Die von Heintz (82) beschriebene Reaktion

$\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{PbHgI}_4 + 2 \text{KNO}_3$ wurde durch Diffusionskristallisation eindrucksvoll widerlegt. Es finden sich im Reaktionsgefäß nebeneinander große rote Kristalle von HgI_2 und große gelbe von PbI_2 .

7.2.2. Weitere Versuche zur Darstellung von Blei(II)-halogenomercuraten(II)

Zunächst wurde versucht, die bereits bekannten Verbindungen so kristallin darzustellen, daß sie einer Röntgenstrukturuntersuchung unterzogen werden konnten. Während das von Vournazos dargestellte $\text{PbHg}_4\text{Br}_8\text{I}_2$ unter keinen Bedingungen klare Einkristalle bildete, konnten vom $\text{PbHg}_2\text{Br}_4\text{I}_2$ zwar klare dünne Plättchen gewonnen werden, die sich aber bei Berührung mit Leim und sogar mit Glas so verbogen, daß sie röntgenographisch unbrauchbar wurden. Aus erhaltenen, wenn auch schlechten Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden die Gitterkonstanten ermittelt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit $a = 685 \text{ pm}$, $b = 664 \text{ pm}$ und $c = 1135 \text{ pm}$.

Im System Blei(II)-halogenid - Quecksilber(II)-halogenid wurden im Prinzip die gleichen Reaktionen wie im System Zinn(II)-halogenid - Quecksilber(II)-halogenid durchgeführt. Es ließen sich hier aber keine neuen Phasen finden.

8. Experimenteller Teil

8.1. Ausgangssubstanzen

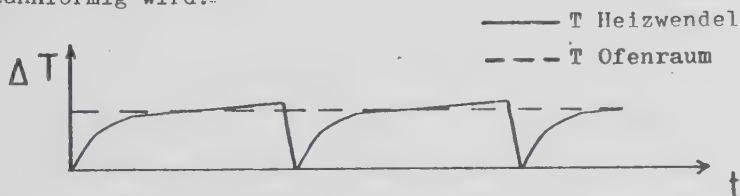
Die Ausgangsverbindungen AgBr, CuBr und CuI wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren aus Silbernitrat bzw. Kupfer(I)-sulfat und entsprechenden Halogenwasserstoffsäure bzw. Halogenid gewonnen.

Die eingesetzten Quecksilber(II)-halogenide wurden vor der Umsetzung durch Sublimation im Vakuum gereinigt. InBr und InI wurden in der unter 5.2.1.2. bzw. 5.2.2.2. beschriebenen Weise dargestellt. SnBr₂ und SnI₂ wurden im Stickstoffstrom sublimiert. Ansonsten wurden die käuflichen p.A.-Verbindungen verwendet.

8.2. Reaktoren

Da der größte Teil der Reaktionen Schmelz- bzw. Transportreaktionen waren, wurde überwiegend in Röhrenöfen gearbeitet. Zu diesem Zwecke standen zwei Kleinrohröfen (Heraeus Typ B/A 1.7/16 und 1.7/25) in aufklappbarer Ausführung zur Verfügung. Sie wurden mit dem von mir selbst entwickelten Steuergerät betrieben. Zur Temperaturregelung diente der elektronische Regler der Firma Metrawatt (PDPI - Regler Ro 8 für PtRh/Pt - Thermoelement mit einem Schalterpunkt und Istwertanzeige).

Das Regelverhalten dieser Öfen unterscheidet sich deutlich von dem großer Röhrenöfen. Bedingt durch die geringe Masse der Öfen ist ihre Wärmekapazität sehr mäßig, was bedeutet, daß bereits kurze Zeit nach dem Ausschalten die Temperatur des Ofens stark absinkt. Es hat sich daher als günstig erwiesen, nicht wie bei großen Öfen mit Schamottverkleidung, den Regler so einzustellen, daß Ein- und Ausschaltzeit gleich lang dauern, sondern ihn so zu justieren, daß die eingestellte Spannung den Ofen nur wenig mehr aufheizen würde, als den auf dem Temperaturregler eingestellten Sollwert. Dadurch ergaben sich lange Aufheizzeiten und kurze Abschaltzeiten, sodaß der Temperaturverlauf sägezahnförmig wird..



Bei Temperaturen um 900°C beträgt die Temperaturänderung ca. 25°C im Innern der Heizwendel, in Ofenmitte ist sie allerdings fast unmeßbar. Zur Festlegung des Temperaturgefälles innerhalb der Öfen wurden bei verschiedenen Solltemperaturen mit einem Thermoelement und Meßgerät mehrere Temperaturprofile registriert.

Reaktionen, bei denen kein Temperaturgefälle erwünscht war, wurden, sofern die Temperatur $< 250^{\circ}\text{C}$ war, im Trockenschrank (Heraeus) durchgeführt.

8.3. Darstellung von InCN

1,64 g bei 105°C getrocknetes $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 1,82 g durch Sublimation gereinigtes HgCl_2 wurden innig vermischt und in die unterste Kammer einer durch 2 Verengungen gleichmäßig dreigeteilten 20 cm langen Ampulle (Duranglas, $\varnothing$ außen 15 mm) gefüllt. In die oberste Kammer gibt man ein Stück Indiummetall von ca. 0,5 g Gewicht. Die mittlere Kammer bleibt leer. Man spült mehrmals mit getrocknetem Stickstoff, evakuiert auf 0,01 mbar und schmilzt ab. Die Ampulle wird waagrecht in zwei aneinanderstehenden Röhrenöfen so eingebracht, daß sich das Indiummetall in einem, das Gemenge von $\text{HgCl}_2/\text{Hg}(\text{CN})_2$ im anderen Ofen befindet. Man heizt nun zunächst das Indiummetall auf 260 - 280°C auf. Erst wenn diese Temperatur erreicht ist, erhitzt man das $\text{HgCl}_2/\text{Hg}(\text{CN})_2$ Gemisch auf 205°-210°C. Auf diese Weise wird das Absublimieren von HgCl_2 oder Hg_2Cl_2 verhindert. Nach einer Reaktionszeit von 16 h kühlt man zunächst den Hg_2Cl_2 enthaltenden Ofen, sofort anschließend wird die Ampulle aus den Öfen entfernt. Die völlig erkaltete Ampulle wird unter Stickstoffatmosphäre geöffnet. InCN wird von den schwarzen Polymerisationsprodukten des Dicyans mechanisch abgetrennt. Ausbeute ca. 50 mg.

8.4. Analysen

8.4.1. Quecksilberbestimmung neben Silber

Die Quecksilber, Silber und Brom enthaltende Verbindung wird in 100 ml 2%iger Kaliumcyanidlösung gelöst und 5 Stunden bei einer Stromstärke von 0,1 Ampere an einer Platinelektrode elektrolysiert. Das abgeschiedene Silber und Quecksilber wird mit konzentrierter Salpetersäure gelöst, bis auf wenige Milliliter eingeeengt und anschließend in einen 100 ml-Meßkolben überführt. Zur Bestimmung der Metalle wird zunächst die Summe der beiden mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung titriert; in einer zweiten Probe wird Quecksilber mit 0,1 n Titriplex III - Lösung komplexiert und nach Zugabe von 1 ml konzentriertem Ammoniak und einer Indikatorpuffertablette (Merck) mit 0,1 n Zinksulfatlösung zurücktitriert (83). Die so erhaltenen Analysenwerte wurden nach Zugabe von 1 - 2 g KI durch Bestimmung des freigesetzten EDTA überprüft. Der Wert für Silber ergibt sich aus der Differenz.

Die Bromid und Cyanid enthaltende Elektrolyselösung wurde durch Kochen mit 5 ml Eisessig von Cyanid befreit und anschließend der Halogenbestimmung unterworfen.

8.4.2. Kupferbestimmung

Die Bromid bzw. Iodid enthaltenden Cu(I)-verbindungen werden zur Entfernung des Halogenids zunächst zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure bis fast zur Trockene eingedampft. Anschließend wird mit Wasser aufgenommen und 5 ml Eisessig zugesetzt. Nach Zugabe von 2 g KI wird das ausgeschiedene Iod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

8.4.3. Quecksilberbestimmung neben Indium(I)

Da Indium(I)-Ionen auf Quecksilber reduzierend wirken, entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf Indium(I)-halogenomercurate(II) elementares Quecksilber. Dieses liegt nicht fein verteilt vor, sondern bildet eine kleine Kugel, die mikroskopisch vermessen werden kann. Zur Prüfung auf höheren Hg-Gehalt wird mit Salzsäure stark angesäuert und H_2S eingeleitet.

Die Quecksilberkugel wird zur Kontrolle gelöst und wie unter 8.3.1. beschrieben mit 0,01 n Titriplex III - Lösung behandelt. Es wird mit 0,01 n Zinksulfatlösung zurücktitriert. Die Abweichung ist kleiner als ein halbes Prozent.

Die Methode des Vermessens einer Hg-Kugel eignet sich für Quecksilbermengen bis ca. 8 mg, das entspricht einem Radius von 0,5 mm.

8.4.4. Indiumbestimmung

Die Indiumverbindungen wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst. Indium wurde mit 8-Hydroxychinolin gefällt, bei 110°C getrocknet und gewogen.

8.4.5. Halogenidbestimmung

Die Substanzen wurden nach der Methode von Wurtzschmitt (84) mit Natriumperoxid in einer Nickelbombe aufgeschlossen. Als Zündgemisch dienten Na_2O_2 und Ethylenglykol. Der erhaltene Schmelzkuchen wurde mit Wasser ausgelaugt; das Wasserstoffperoxid wurde verkocht. Um eventuell entstandenes Halogenat(V) zu reduzieren und um eine quantitative Reduktion des Quecksilbers zu gewährleisten, wurde Devarda'sche Legierung zugegeben. Anschließend wurde mit 25 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert, erwärmt und nach dem Erkalten die gesamte Menge in einen 250 ml Meßkolben überführt. Sodann wurde durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, wobei die ersten 50 bis 60 ml verworfen wurden und vom Filtrat jeweils Proben von 50 ml mit 0,02 m Silbernitratlösung titriert. Die Endpunktsbestimmung wurde mit dem Metrohm-Potentiographen E 336 in Differentialschaltung durchgeführt.

8.4.6. Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen

Die genannten Elemente wurden nach den bekannten Methoden der Mikroanalyse bestimmt.

8.5. Meßmethoden

8.5.1. Aufnahme der Schwingungsspektren

8.5.1.1. Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer Perkin Elmer 621 aufgenommen. Als Matrixmaterial für Preßlinge diente KBr. Im FIR-Bereich wurden die Proben mit einem Fourier-Spektrometer Polytec FIR-30 als Polyethylenpreßlinge (Vestolen 6016) untersucht.

8.5.1.2. Raman-Spektren

Die Messungen wurden an einem Raman-Spektrometer Cary 82 durchgeführt. Die Probenanregung erfolgte durch einen Kr^+ -Laser der Fa. Spectra-Physics (Erregerwellenlänge 647,1 nm).

Die Polarisationsrichtung des Erregerlichts wurde mit einem Polarisationsdreher Modell 310-21 der Fa. Spectra Physics gedreht und mit einer Polarisationsfolie der Fa. Spindler und Hoyer analysiert. Als Einkristallhalterung diente die Konstruktion von D. Breitingen.

8.5.1.3. UV-Spektren

Die Messungen im UV- und NIR-Bereich wurden mit einem Spektralphotometer Beckman DK2A aufgenommen. Beim Einkristallabsorptionsspektrum wurde eine einfache Metallblende als Kristallträger in den Strahlengang gebracht.

8.5.2. Thermoanalytische Messungen

Thermoanalytische Messungen bei Temperaturen > 300 K wurden mit dem Differential Thermal Analyser, Modell 900 und dem Thermogravimetric Analyser, Modell 950 der Fa. DuPont durchgeführt.

8.5.3. Röntgenographische Untersuchungen

Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von Cu-K_{α} -Strahlung (154,18 pm) am Kristalloflex 4 der Fa. Siemens angefertigt. Zur Anwendung kam eine Guinier-de-Wolff-II-Kamera der Fa. Nonius. Alle Aufnahmen wurden mit beidseitig beschichtetem Röntgenfilm Adox "Doneo" hergestellt. Die Anfertigung der Pulveraufnahmen geschah primär zur Charakterisierung und Unterscheidung der z.T. in Gemischen vorliegenden Verbindungen. Einkristallaufnahmen wurden an Weissenberg-Kameras der Fa. Nonius und Stoe und am "Explorer" der Fa. Stoe angefertigt. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte nach den üblichen Methoden.

An dieser Stelle möchte ich allen Mitarbeitern des Hauses, die mich bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben, sehr herzlich danken.

9. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, präparative Wege zur Darstellung von Halogenomercuraten(II) mit d^{10} - bzw. $d^{10}s^2$ -Metallkationen zu finden.

Es konnte gezeigt werden, daß durch Anwendung verschiedenster Methoden (Schmelzen, Lösungen, Niederdruckhydrothermalsynthesen und auch Reaktionen unter hohem Druck) im System Silber(I)-Quecksilber(II)-Bromid kein Silberbromomercurat(II) gewonnen werden kann. Bei analogen Untersuchungen im System Kupfer(I)-Quecksilber(II)-Bromid findet man nach der Hochdruckreaktion Hinweise auf eine teilweise Umsetzung der Komponenten $CuBr$ und $HgBr_2$. Ein Langzeitversuch im System Iodwasserstoff-Quecksilber(II)-iodid-Gold(I)-iodid lieferte kein Gold(I)-iodomercurat(II).

Eine mögliche Erklärung dieses Reaktionsverhaltens wurde durch Vergleich der Strukturen der überaus stabilen Iodomercurate(II) des monovalenten Silbers und Kupfers mit den Strukturen ihrer Ausgangsverbindungen CuI bzw. AgI und HgI_2 gesucht. Danach scheint die tetraedrische Koordination der Metallkationen in dieser Verbindungsklasse die entscheidende Rolle zu spielen, die aber wegen der stärkeren Polarität der $Hg-Br$ -Bindung gegenüber der $Hg-I$ -Bindung ohne Energiezufuhr nicht erreicht werden kann.

Demnach erscheint die Anwendung z.B. von hohen Drucken zur Gewinnung von Bromomercuraten(II) der Münzmetalle(I) vor allem bei Verwendung von CuBr (Zinkblende-Struktur) durchaus sinnvoll.

Die Darstellung der zu den bekannten Thallium(I)-halogenomercuraten(II) homologen Indiumverbindungen war das Ziel weiterer präparativer Untersuchungen. Nach einer Verbesserung der Darstellungsmethoden für InBr und InI nach Clark stand schließlich sehr reines, gut kristallisiertes Indium(I)-halogenid zur Verfügung. Da jedoch zur Darstellung dieser Indiumhalogenide bereits die entsprechenden Quecksilberhalogenide verwendet wurden, war von vornherein klar, daß das Redoxverhalten zwischen Indium(I) und Quecksilber(II) zu verschiedenen Komplikationen bei der Darstellung von Indium(I)-halogenomercuraten(II) führen mußte.

Die Reaktionen wurden deshalb so gesteuert, daß die Reaktanden erst auf metallischem Indium zur Reaktion kommen konnten, ohne bereits im Gasraum zu reagieren. Zur Verschiebung des Potentials wurde auch mit höheren Quecksilberdrucken (15 - 20 bar) bei Temperaturen von 1000°C gearbeitet. Dabei wurde ein Indium(I)-iodomercurat gewonnen, dessen Analyse $\text{In}_{10}\text{HgI}_{12}$ ergab. Das gefundene Darstellungsverfahren liefert leider keine re-

produzierbaren Ergebnisse, wahrscheinlich weil das im Reaktionsgemisch befindliche Quecksilber thermisch entfernt werden mußte, was meist zur Zerstörung dieser hellgelben Verbindung führte.

Die Darstellung eines gemischten Halogenids gelang im Falle von In_5BrI_4 , das in Form eines hellroten, nicht kristallinen Pulvers erhalten wurde.

Durch die bei der Gewinnung von Indium(I)-halogeniden gewonnenen Erfahrungen gelang die Darstellung von InCN aus metallischem Indium und Dicyan.

Spektrometrische Untersuchungen am InI wurden durchgeführt. Durch Aufnahme von Einkristall-Ramanspektren konnten die einzelnen Banden den jeweiligen Rassen zugeordnet werden. Das Auftreten starker Banden im aus der Symmetrieanalyse nicht zu erwartenden B_{2g} -Spektrum läßt gewisse Zweifel an der Richtigkeit der publizierten Struktur des InI aufkommen.

10. Literaturverzeichnis

1. D. Grdenić, Quart. Rev. 19, 303 (1965).
2. L.E. Orgel, J. Chem. Soc.(London), 4186 (1958).
3. J.D. Dunitz und L.E. Orgel, Advances Inorg. Chem. Radiochem. 2, 34 (1960).
4. R.S. Nyholm, Proc. Chem. Soc.(London), 273 (1961).
5. R.H. Fenn, Acta Crystallogr. 20, 20 (1966).
6. G. Thiele, R. Bauer und D. Messer, Naturwissenschaften 61, 215 (1974).
7. G. Thiele und D. Messer, Z. anorg. allg. Chem. 421, 24 (1976).
8. R.D. Shannon und P.S. Gurney, J. inorg. nucl. Chem. 38, 699 (1976).
9. H.Rickert, Angew. Chem. 90, 38 (1978).
10. R.L. Ammlung, D.F. Shriver, M. Kamimoto und D.H. Whitmore, J. Solid State Chem. 21, 185 (1977).
11. M.A. Beg und S.M. Ansari, J. Solid state Chem. 20, 103 (1977).
12. K. Brodersen, G. Thiele und G. Görz, Z. anorg. allg. Chem. 401, 15 (1973).
13. C.J. MacGillavry, J.H. de Wilde und J.M. Bijvoet, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem 100, 212 (1938).
14. A. Weil und J. Cabannes, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 236, 2147 (1953).
15. S.W. Zvenkova, W.W. Samodurova und L.G. Vorontsova, Doklady Akad. Nauk SSSR 102, 1115 (1955).
16. V. Lorenzelli, P. Nanni und G. Randi, Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis. Mat. Natur. 44, 773 (1968)

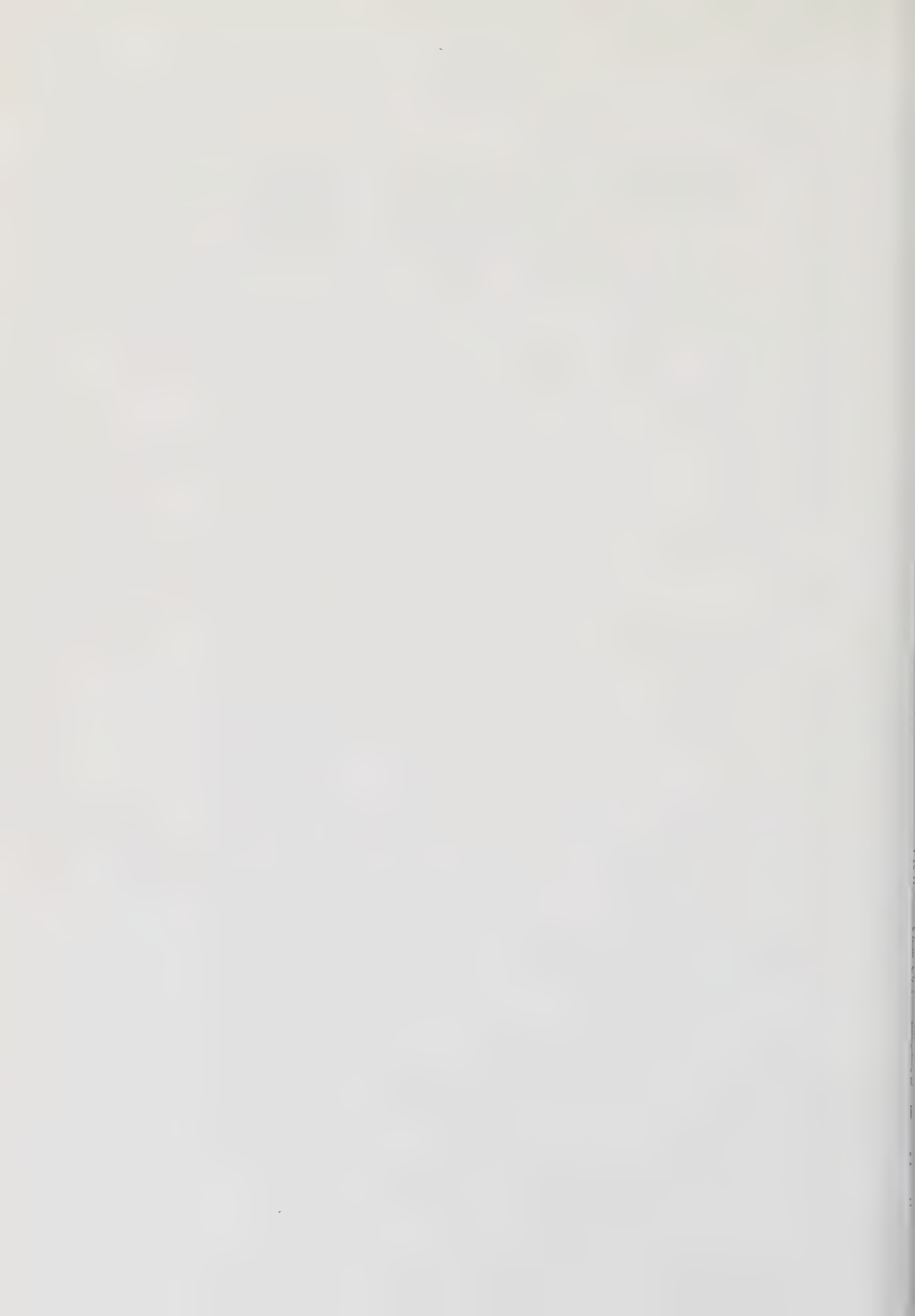
17. K. Aurivillius und C. Stalhandske, Acta Chem. Scand. A 30, 735 (1976).
18. R. Kiriyaama und H. Ibamoto, Bull. chem. Soc. Japan 27, 317 (1954).
19. H. Täubner, Staatsexamenszulassungsarbeit, Erlangen 1968.
20. A. Weiß und K. Damm, Z. Naturforsch. 10b, 82 (1954).
21. D.V. Ninković, Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich" 7, 81 (1957).
22. S.S. Malčić, Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich" 9, 115 (1959).
23. A. Weiß und K. Damm, Z. Naturforsch. 10b, 537 (1955).
24. R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 2, 2. Edit. Interscience Publishers Inc. New York, London, Sidney, 430 (1965).
25. K. Sagisawa, K. Kitahama, H. Kiriyaama und R. Kiriyaama, Acta Crystallogr. B30, 1603 (1974).
26. J. Huart, Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 88(1), 65 (1965).
27. E.J. Harmsen, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. 100, 208 (1938).
28. H.F. McMurdie, J. de Groot, M. Morris und H.E. Swanson, J. Res. nat. Bur. Standards A 73, (6), 621 (1969).
29. J.T.R. Dunsmuir und A.P. Lane, J. inorg. nuclear Chem. 33, 4361 (1971).
30. G. Natta, Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis. Mat. Natur. 5, 1003 (1927).
31. G. Natta und L. Passerini, Gazz. Chim. ital. 58, 472 (1928).
32. D.E. Scaife, Austr. J. Chem. 24, 1753 (1971).
33. B. Kamenar und A. Nagl, Acta Crystallogr. B 32, 1414 (1976).

34. loc. cit. 5, S. 24
35. W. Pakhomov, P.M. Fedorov, J.M. Alymov, J.N. Ivanova-Korfini und G.K. Semin, Ives. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 39, 2519 (1975).
36. R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 3, 2. Edit. Interscience Publishers Inc. New York, London, Sidney, 72 (1965).
37. J.A.A. Ketelaar, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 80, 190 (1931).
38. J.A.A. Ketelaar, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 87, 436 (1934).
39. W.W. Wendtlandt und W.S. Bradley, Thermochim. Acta 1, (6), 529 (1970).
40. H. Hahn, G. Frank und W. Klingler, Z. anorg. allg. Chem. 279, 271 (1955).
41. J.S. Chivian, Mat. Res. Bull. Vol. 8, Nr. 7, 795 (1973).
42. V.M. Padmanabhan und V.S. Yadava, Acta Crystallogr. B25, 647 (1969).
43. R.M. Herak, L.M. Manojlović und S.S. Malčić, Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich" 14, 294 (1963).
44. L. Nyquist und G. Johansson, Acta chem. Scand. 25(5), 1615 (1971).
45. W. Pakhomov, P.M. Fedorov, J.M. Alymov, J.N. Ivanova-Korfini und G.K. Semin, Ives. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 39, 2519 (1975).
46. K. Brodersen, Acta Crystallogr. 8, 723 (1955).
47. V.A. Gerken und B.I. Pakhomov, Zh. Strukt. Khimii 10, 753 (1969).
48. K. Weidenhammer und M.L. Ziegler, Z. anorg. allg. Chem. 434, 152 (1977).

49. M. Sandström, Dissertation, Stockholm (1978).
50. P. Biscarini, L. Fusina, G. Nivillini und G. Pelizzi, J. Chem. Soc. (Dalton), 664 (1977).
51. W. Clegg, D.A. Greenhalgh und B.P. Straughan, J. Chem Soc. (Dalton), 2591 (1975).
52. A.J. Pozigun, Trudy Odessk. Gosudarst. Univ. im. Mechnikova, Ser Khim. Nauk. 146(5), 111 (1956).
53. T. Taube, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).
54. C.W.F.T. Pistorius, Progress in Solid State Chemistry 11, 1-151 (1976).
55. B. Bardoll und K. Tödheide, unveröffentlicht (aus 54.)
56. J. Akella, S.N. Vaidya und G.C. Kennedy, J. Appl. Phys. 40, 2800 (1969).
57. E. Rapoport und C.W.F.T.Pistorius, Phys. Rev.172, 838 (1968).
58. V. Meisalo und M. Kalliomäki, High Temp. High Press 5, 663 (1973)
59. G.A.L. Delvigne H.W.de Wijn, J. Chem. Phys. 45, 3318 (1966).
60. J.M. van den Berg, Acta Crystallogr.20, 905 (1966).
61. N.C. Stephenson und D.P. Mellor, Austr.J. Sc. Res. A3, 581 (1950).
62. R.E. Jones und D.H. Templeton, Acta Crystallogr. 8, 847 (1955).
63. P.L. Goggin und J.J. McCollm, J. Inorg.Nucl. Chem.28, 2501 (1966)
64. R. Schneeweiß, priv. Mitteilung (1976).

65. J.G. Contreras, J.S. Poland und D.G. Tuck, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 922 (1973).
66. J.G. Contreras und D.G. Tuck, *Chem. Commun.*, 1552 (1971)
67. J.G. Contreras und D.G. Tuck, *Inorg. Chem.*11, 2967(1972)
68. E.O. Fischer und H.P. Hofmann, *Angew. Chem.*69, 639(1957)
69. J.S. Poland und D.G.Tuck, *J. Organometallic Chem.* 42, 307 (1972).
70. J.J. Habeeb und D.G.Tuck, *J. Chem. Soc. (Dalton)*10, 866 (1976).
71. K.L. Brown und D. Hall, *J Chem.Soc. (Dalton)*17, 1843 (1973).
72. W. Klemm, *Z. anorg allg. Chem.* 152, 252 (1926).
73. R.J. Clark, E. Griswald und J. Kleinberg, *J. Amer. Chem Soc.* 80, 4764 (1958).
74. L.C. Chao und D.R. Rieke, *J. Organometallic Chem.* 67. 64 (1974).
75. G. Biedermann und T. Wallin, *Acta chem.Scand.* 14, 594 (1960).
76. P.L. Goggin und J.J. McColm, *J. Chem.Soc. A*, 1004 (1966)
77. C.F. Cullis und J.G. Yates, *J. Chem. Soc.*, 2833 (1964).
78. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham (1962).
79. F. Lévy und E. Moser, *Helv. Phys. Acta* 45, 69 (1972).
80. D.M. Adams und D.C. Newton, *Tables for Factor- Group- and Point- Group- Analysis*, Beckman RIIC Lim. Croydon (1970).
81. A.C. Vournazos, *J. Prakt. Chem.* 136 (2), 41 (1933).
82. E.A. Heintz, *J. inorg. nucl.Chem.*21, 64 (1961).

- 83. Firmenschrift der Fa. Merck AG Darmstadt, Komplexo-
metrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex III.
- 84. B. Wurtzschmitt, Chem. Ztg. 74, 365 (1950).



Lebenslauf

Thomas Taube,

geboren am 5. September 1946 in Hannover

als Sohn des Bauingenieurs Walter Taube und seiner Ehefrau

Edith Taube, geb. Ropeter

Seit dem 21. März 1978 verheiratet.

Schulbildung:

1953 - 1957 Volksschule in Erlangen

1957 - 1966 Ohmgymnasium in Erlangen

Reifezeugnis dieser Schule vom Juli 1966

Studium:

WS 1966/67 Beginn des Chemie-Studiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

4.11.1969: Diplomchemiker-Vorprüfung

1.06.1973: Diplomchemiker-Hauptprüfung
einschließlich Diplomarbeit

Tätigkeiten am Institut für Anorganische Chemie I der
Universität Erlangen-Nürnberg:

1.10.72 - 30.06.73: studentische Hilfskraft

1.07.73 - 31.12.73: wissenschaftliche Hilfskraft

1.01.74 - 31.08.76: Verwalter der Dienstgeschäfte eines
wissenschaftlichen Assistenten

Seit dem 01.01.1977 angestellt bei der Fa. C. Conradt,
Röthenbach/Pegnitz.





COPY-PRINT R. LEHMPFUHL
Marquardsenstr. 21 8520 Erlangen